

HEAT-SENSITIVE RECORDER

Publication number: JP8048078

Publication date: 1996-02-20

Inventor: TAKANO TOSHIYUKI; HAYASAKA HIDEKI; UEHORI YUKIKO; SATAKE HISAMI

Applicant: JUJO PAPER CO LTD

Classification:

- International: *B41J31/00; B41M5/26; B41M5/28; B41M5/30; B41M5/333; G03G7/00; B41J31/00; B41M5/26; B41M5/28; B41M5/30; G03G7/00; (IPC1-7): B41M5/30; B41J31/00; B41M5/26; G03G7/00*

- European:

Application number: JP19940184285 19940805

Priority number(s): JP19940184285 19940805

Report a data error here

Abstract of JP8048078

PURPOSE: To stabilize the ground color of a heat-sensitive recorder by a method wherein a heat-sensitive color developing layer, which contains a colorless or light colored dye precursor and a specified urea compound as a developer, with which color is thermally developed in the dye precursor, is provided on a support. **CONSTITUTION:** By laminating a heat-sensitive color developing layer, which contains a colorless or light colored dye precursor and a developer developing color in the dye precursor under heat, onto a support, a heat-sensitive recording body is formed. The developer is mono-urea compound represented by the formulae I and II, in which R represents a 6-10C aryl group, a 7-15C alkyl aryl group, a halogenated alkyl aryl group, an alkoxy aryl group, a 6-10C nitrated aryl group, a halogenated aryl group, a 1-4C alkyl group, a 4-8C cycloalkyl group, a 7-15C aralkyl group and an hydrogen atom, X represents a 1-6C alkyl group, a 1-4C alkoxy group, a tri-halogenated methyl group, a nitro group, a halogen atom and an hydrogen atom.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-48078

(43)公開日 平成8年(1996)2月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/30				
B 4 1 J 31/00	C			
B 4 1 M 5/26				
			B 4 1 M 5/ 18	1 0 8
				Z
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 23 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平6-184285	(71)出願人	000183484 日本製紙株式会社 東京都北区王子1丁目4番1号
(22)出願日	平成6年(1994)8月5日	(72)発明者	高野 俊幸 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
		(72)発明者	早坂 英樹 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
		(72)発明者	上堀 由紀子 東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 河澄 和夫
		最終頁に続く	

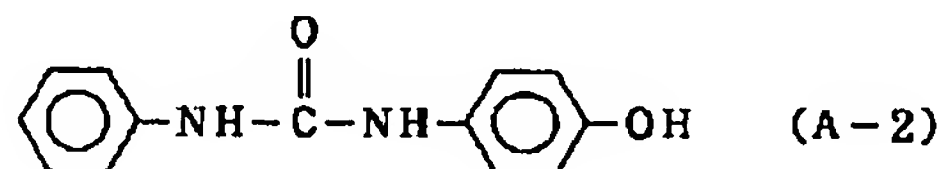
(54)【発明の名称】 感熱記録体

(57)【要約】

【目的】 地色の安定性に優れた感熱記録体の提供。

【構成】 無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顕色剤とを含有する感熱発色層を有する感熱記録体において、顕色剤として、例えば、化合物A-2のようなモノウレア化合物を使用して、地色耐熱性に優れた感熱記録体を得る。

【化1】

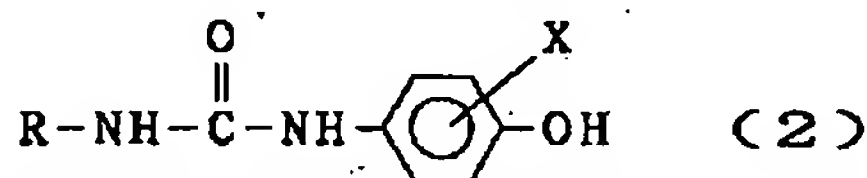
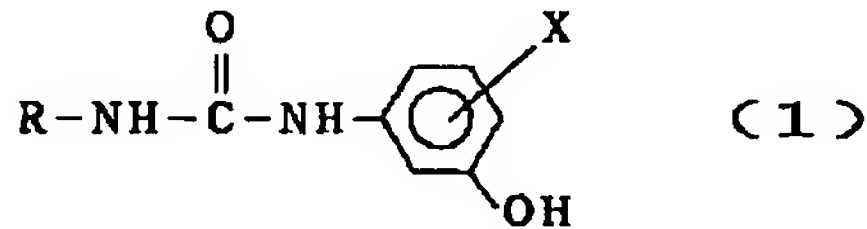


1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顕色剤とを含む感熱発色層を有する感熱記録体において、該顕色剤が下記一般式(1)、あるいは(2)で表されるウレア化合物であって、感熱発色層がそのウレア化合物の少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする感熱記録体。

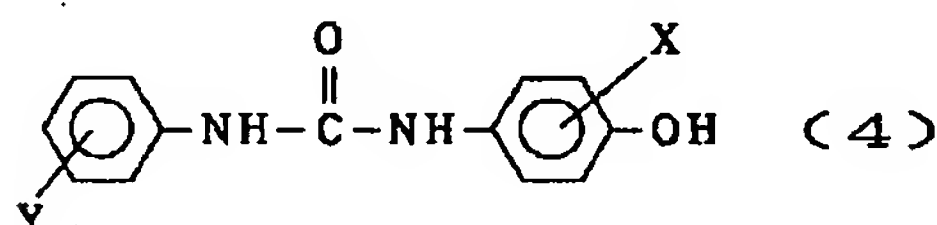
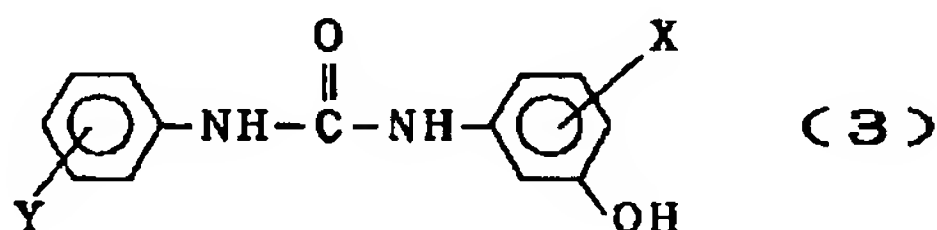
【化1】



(ここで、Rは、炭素数6～10個のアリール基、炭素数7～15個のアルキルアリール基、炭素数7～15個のハロゲン化アルキルアリール基、炭素数7～15個のアルコキシアリール基、炭素数6～10個のニトロ化アリール基、炭素数6～10個のハロゲン化アリール基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数4～8個のシクロアルキル基、炭素数7～15個のアラルキル基、あるいは水素原子を表す。Xは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、トリハロゲン化メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。)

【請求項2】 無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顕色剤とを含む感熱発色層を有する感熱記録体において、該顕色剤が下記一般式(3)、あるいは(4)で表されるモノウレア化合物であって、感熱発色層が該モノウレア化合物の少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする感熱記録体。

【化2】

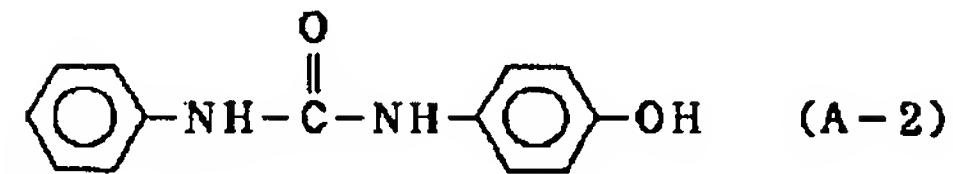
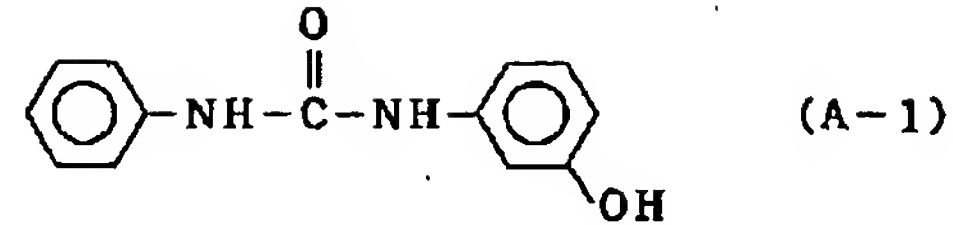


(ここで、Yは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6個のアルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。Xは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、トリハロゲン化メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。)

【請求項3】 無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顕色剤とを含む感熱発色層を有する感熱記録体において、該顕色剤が下記式(A-1)、あるいは(A-2)で表されるモノウレア化合物であることを特徴とする感熱記録体。

2

【化3】



【請求項4】 化学式(A-1)、あるいは(A-2)で表されるモノウレア化合物。

10 【請求項5】 請求項1、請求項2、あるいは請求項3記載の感熱記録体の感熱発色層が、光を吸収して熱に変換する光吸収剤を含有している感熱記録体。

【請求項6】 請求項1、請求項2、請求項3、あるいは請求項4記載の感熱記録体をプラスチックフィルムでラミネートした感熱記録カード。

【請求項7】 請求項1、請求項2、請求項3、あるいは請求項4記載の感熱記録体を使用した電子写真用転写シート。

【発明の詳細な説明】

20 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、地色部(白紙部)の安定性に優れた感熱記録体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、感熱記録体は、通常無色ないし淡色の電子供与性無色染料とフェノール性化合物などの顕色剤とを、各々を微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤、およびその他の助剤を添加して得た塗液を紙、合成紙、フィルム、プラスチックなどの支持体に塗布したもので、感熱ヘッド、ホットスタンプ、レーザー光などの加熱による瞬時の化学反応により発色させ可視記録を得るものである。

【0003】 感熱記録体は、計測用レコーダー、コンピュータの端末プリンター、ファクシミリ、自動券売機、バーコードラベルなど広範囲の分野に応用されている。しかし、最近における感熱記録体用の記録装置の多様化、高性能化の進展に伴い、感熱記録体に対して要求される品質も、より高度なものとなってきた。例えば、記録の高速化の点から、より微小な熱エネルギーでも、高い記録濃度の発色画像が得られる感熱記録体が望まれている。また一方では、記録体の保存安定性の点から、耐光性、耐油性、耐水性、および耐溶剤性に優れている感熱記録体が要求されている。

【0004】 また、電子写真方式やインクジェット方式などの普通紙記録方式の普及に伴い、感熱記録方式もこれら普通紙記録と比較される機会が多くなっている。そのため、例えば、感熱記録体の記録部(画像)の安定性、あるいは記録前後の非記録部(地色部、あるいは白紙部と呼ばれる。)の安定性(以下、地色安定性と言う。)などが、普通紙記録方式と同程度の品質に近付

50

くことが求められている。その中でも、特に、感熱記録体に対して、熱、および溶剤に対する地色安定性（以下、各々、地色耐熱性、地色耐溶剤性と言う。）が要求されている。言い換えれば、記録体は、いわば記録時のみ“感熱性”を有し、記録時以外では“不感熱性”であることが望まれていると言える。

【0005】感熱記録体の地色安定性に関し、例えば、特開平4-353490号公報は、90℃前後の高温条件下においても、比較的良好な地色安定性を有した感熱記録体を開示している。この感熱記録体は、4-ヒドロキシジフェニルスルホン化合物とフォスフェイトの金属塩を含有することを特徴とする感熱記録体である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開平4-353490号公報に開示された感熱記録体の地色安定性は、乾燥器で95℃、5時間処理した時、地色のマクベス濃度が0.11程度であって、かなりの安定性を示すけれども、それ以上の温度、例えば120℃での地色安定性の点では、未だ不十分であった。そこで、本発明は、地色安定性に優れた感熱記録体を提供することを課題とした。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は、フェノール性水酸基を有するモノウレア化合物を顔色剤として用いた感熱記録体により解決を図った。

【0008】特開昭53-140043号公報、特開昭57-87993号公報、特開昭57-82787号公報、特開昭59-67083号公報などにおいて、ウレア化合物とフェノール系顔色剤（ビスフェノールA、ビスフェノールSなどの従来から顔色剤として知られているフェノール化合物）を併用する感熱記録体が開示されている。これらの公報では、ウレア化合物は、炭素数の限定があるだけであり、基本的にフェノール系顔色剤の融点調整剤として用いられているにすぎない。しかし、ウレア化合物とフェノール系顔色剤を併用した感熱記録体では、十分な地色耐熱性を得ることはできなかった。

【0009】また、特定のモノウレア化合物を感熱記録材料に使用する特許が、特開昭58-211496号公報、特開昭59-184694号公報、特開昭61-211085号公報などにおいて開示されている。これらの公報で使用されているモノウレア化合物は、ウレアの片側のアミノ基部分のみを置換したウレア化合物である。しかし、このウレア化合物を顔色剤として、単独で用いた感熱記録体も、十分な地色耐熱性を示さなかった。また、これらの公報でも、フェノール系顔色剤と併用されており、この組み合わせでは、良好な地色耐熱性は得られるものではなかった。

【0010】また、ビスウレア化合物を用いる感熱記録体が、特開平5-1317152号公報、特開平5-147357号公報などに開示されている。このビスウレア化合物は、ウレア基に隣接してスルホン基がある構造（Ar-SO₂-NH-C(=O)-NH-）を2個有していることを

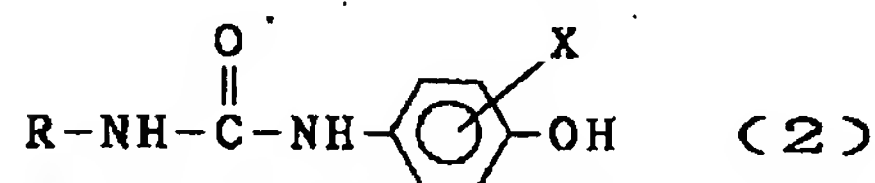
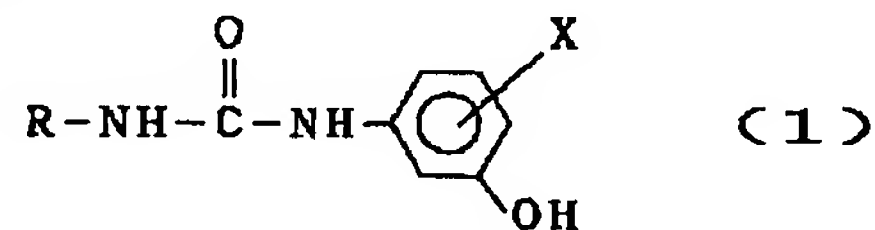
特徴としている。しかしながら、これらのウレア化合物でも、120℃以上の高温条件下における耐熱性が不十分であった。

【0011】本発明者らは、ある特定のモノウレア化合物（フェノール性水酸基を有しているモノウレア化合物）を顔色剤として用いることにより、地色安定性に優れた感熱記録体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は、無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顔色剤とを含む感熱発色層を有する感熱記録体において、該顔色剤が下記一般式（1）、あるいは（2）で表されるモノウレア化合物であって、感熱発色層が該モノウレア化合物の少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする感熱記録体に関する。

【0013】

【化4】



（ここで、Rは、炭素数6～10個のアリール基、炭素数7～15個のアルキルアリール基、炭素数7～15個のハロゲン化アルキルアリール基、炭素数7～15個のアルコキシアリール基、炭素数6～10個のニトロ化アリール基、炭素数6～10個のハロゲン化アリール基、炭素数1～4個のアルキル基、炭素数4～8個のシクロアルキル基、炭素数7～15個のアラルキル基、あるいは水素原子を表す。Xは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、トリハロゲン化メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。）

【0014】本発明で用いられる一般式（1）、あるいは（2）で表されるモノウレア化合物は、1個のヒドロキシアリールウレイド構造（HO-Ar-NH-C(=O)-NH-）をもつモノウレア化合物である。

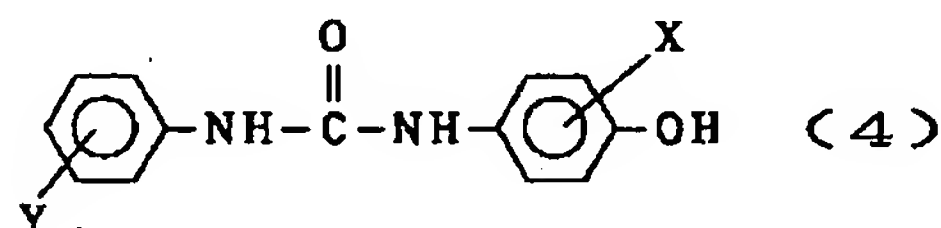
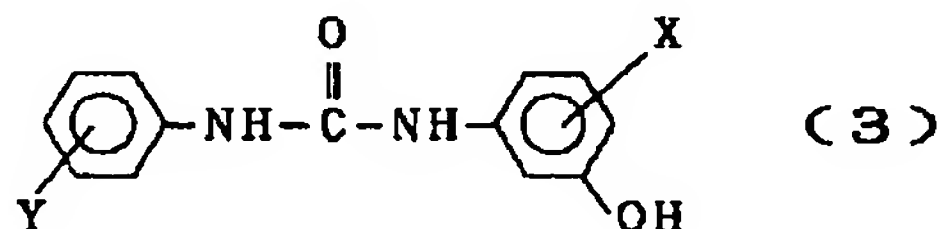
【0015】このモノウレア化合物のヒドロキシアリールウレイド構造に結合する残基（R）については、モノウレア化合物の融点、分解温度、溶剤への溶解性、あるいは合成上の容易さ（原料の入手性、反応収率など）など、もしくは製造される感熱記録体の性能（記録濃度、記録部の安定性、地色安定性など）などによって適宜選択されるべきであり、特に限定されるものではない。例えば、製造される感熱記録体の記録濃度の点からすると、残基（R）は、置換または未置換のアリール基である場合がより好ましい。

【0016】言い換えれば、無色または淡色の染料前駆体と、加熱時に反応して該染料前駆体を発色させる顔色剤とを含む感熱発色層を有する感熱記録体において、該

顔色剤が下記一般式(3)、あるいは(4)で表されるモノウレア化合物であって、感熱発色層が該モノウレア化合物の少なくとも1種類以上を含有することを特徴とする感熱記録体がより好ましい。

【0017】

【化5】



(ここで、Yは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～6個のハロゲン化アルキル基、炭素数1～6個のアルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。Xは、炭素数1～6個のアルキル基、炭素数1～4個のアルコキシ基、トリハロゲン化メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子、あるいは水素原子を表す。)

【0018】また、一般式(3)、あるいは(4)で表されるモノウレア化合物の置換基(Y)についても、残基(R)の場合と同様に、特に限定されるものではないが、感熱記録体の記録濃度の点からすれば、置換基(Y)が水素原子、あるいは電子求引性基(ハロゲン化アルキル基、ニトロ基、ハロゲン原子)である場合が好ましく、また一方感熱記録体の地色耐熱性の点からすれば、置換基(Y)が、ヒドロキシアリールウレイド構造に対してパラ位に位置する場合、あるいは水素原子である場合がより望ましい。また、例えば、経済性(コスト)などの面からすると、残基(R)は、未置換のアリール基である場合がよい。

【0019】一方、ヒドロキシアリールウレイド構造についても考えると、一般式(1)～(4)で表されるモノ*

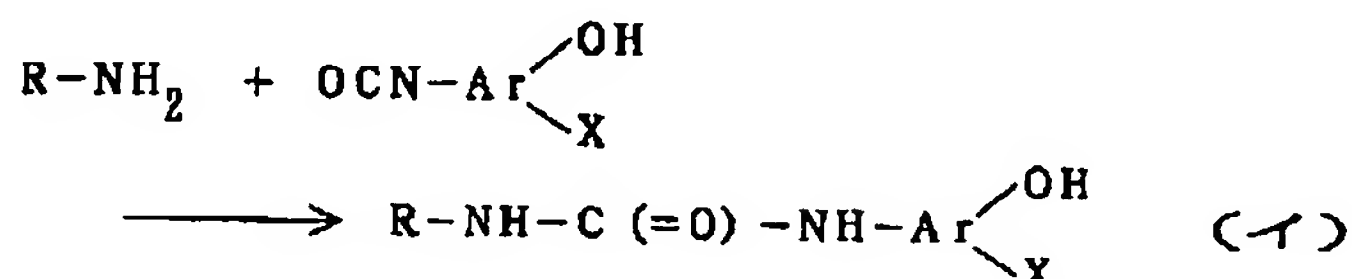
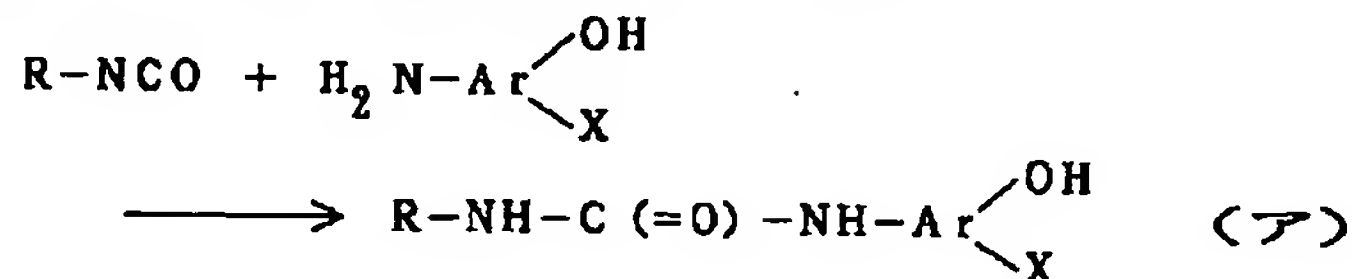
*ノウレア化合物のヒドロキシアリールウレイド構造の芳香環の置換基(X)も、残基(R)の場合と同様に、モノウレア化合物の融点、分解温度、溶剤への溶解性、あるいは合成上の容易さ(原料の入手性、反応収率など)など、もしくは製造される感熱記録体の性能(記録濃度、記録部の安定性、地色安定性など)などによって適宜選択されるべきであり、特に限定されるものではない。例えば、感熱記録体の記録濃度の点からすると、より高い記録濃度が得られるのは、芳香環の置換基(X)が、置換基が水素原子である場合(すなわち、未置換の場合)、あるいは電子求引性基(トリハロゲン化メチル基、ニトロ基、ハロゲン原子)である場合がより望ましい。製造される感熱記録体の記録濃度、地色安定性、経済性(コスト)の点から考えれば、芳香環の置換基(X)が、水素原子である場合が最も好ましいものである。

【0020】また、一般式(1)～(4)で表されるモノウレア化合物のヒドロキシアリールウレイド構造の水酸基については、製造される感熱記録体の地色耐熱性の点で、水酸基がウレイド構造(-NH-C(=O)-NH-)に対してメタ位、あるいはパラ位に位置する必要がある、パラ位の場合がより好ましい。一方、水酸基がウレイド構造に対してオルト位に位置する場合(例えば、比較例で後に示す化合物B-8)には、満足に行く地色耐熱性を得ることができない。

【0021】一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物は、例えば、(1)フェノール性水酸基を有するアニリン誘導体とイソシアネート化合物の反応(式(ア)の反応)、(2)ヒドロキシアリールイソシアネートとアミン類の反応(式(イ)の反応)などにより容易に合成することができる。

【0022】

【化6】



【0023】これらの反応の中でも、原料の入手性、反応の簡便さなどの点からすると、式(ア)の反応が最も有利な方法である。式(ア)の反応の場合、例えば、フェノール性水酸基を有するアニリン誘導体として、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3-アミノ-2-メチルフェノール、3-アミノ-4-メチルフェノール、4-アミノ-2-メチルフェノール、4-アミノ-3-メチルフェノール、3-ヒドロキシ-4-メトキシアニリン、4-アミノ-2

-ニトロフェノール、4-アミノ-3-ニトロフェノール、4-アミノ-2-クロロフェノールなどが挙げられ、一方、モノイソシアネート化合物として、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸o-トリル、イソシアン酸m-トリル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸4-メトキシフェニル、イソシアン酸o-トリフルオロメチルフェニル、イソシアン酸m-トリフルオロメチルフェニル、イソシアン酸p-トリフルオロメチルフェニル、イソシアン酸p-クロロフェニル、

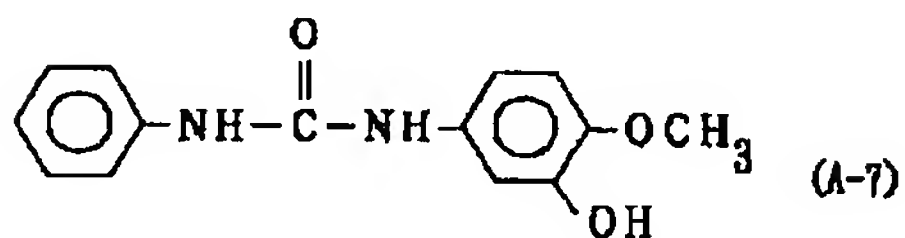
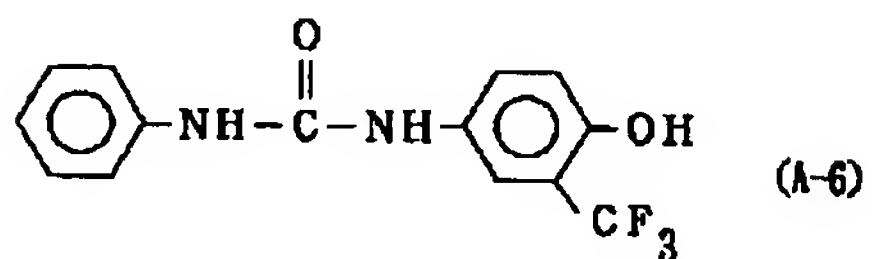
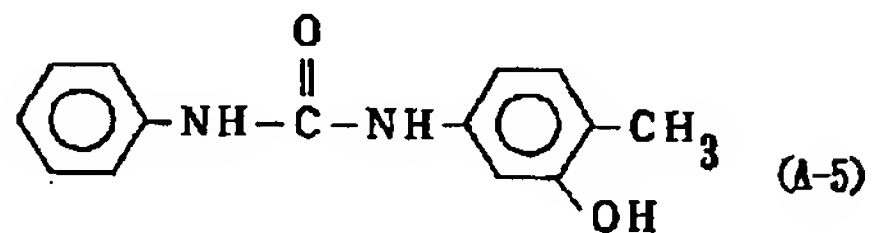
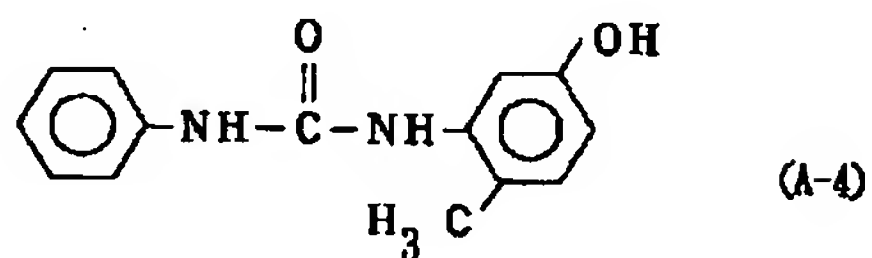
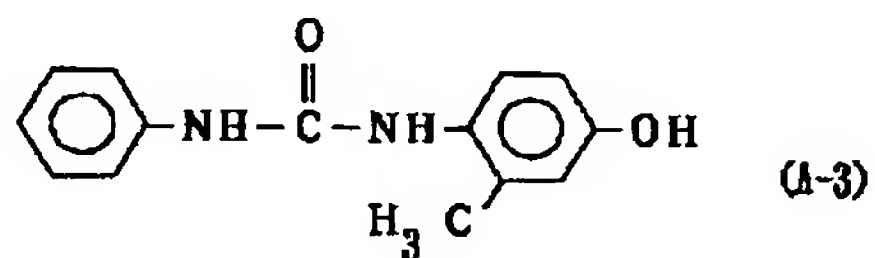
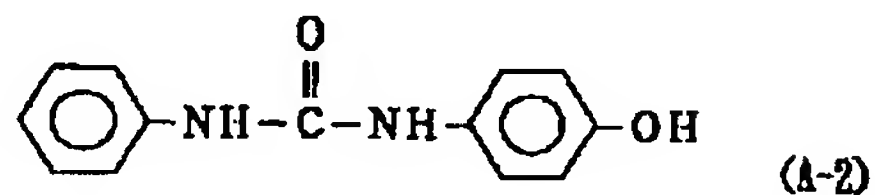
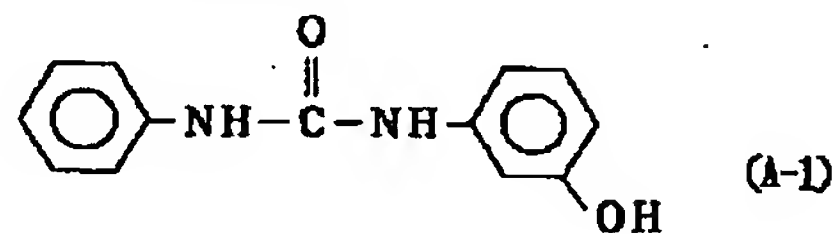
イソシアン酸ベンジル、*m*-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、イソシアン酸メチル、イソシアン酸エチル、イソシアン酸*n*-プロピル、イソシアン酸*iso*-プロピル、イソシアン酸*n*-ブチル、イソシアン酸*tert*-ブチル、イソシアン酸シクロヘキシルなどが挙げられ、両者から任意の組み合わせで選ぶことができ

る。

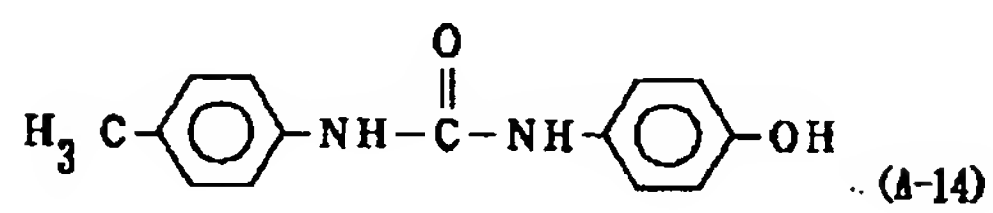
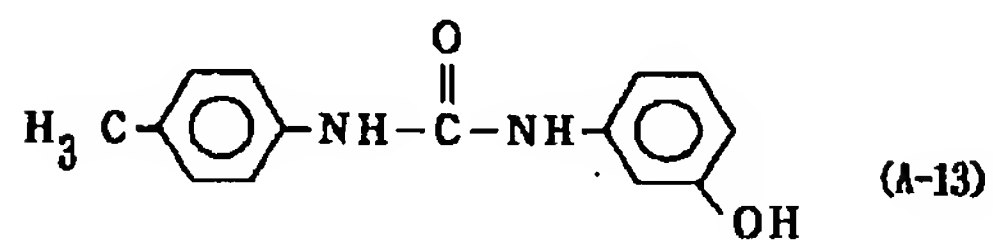
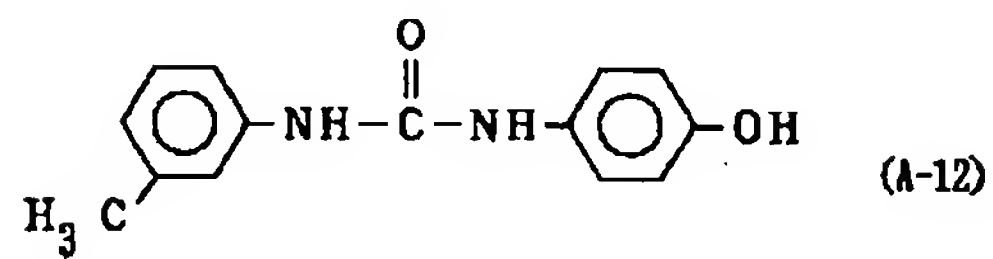
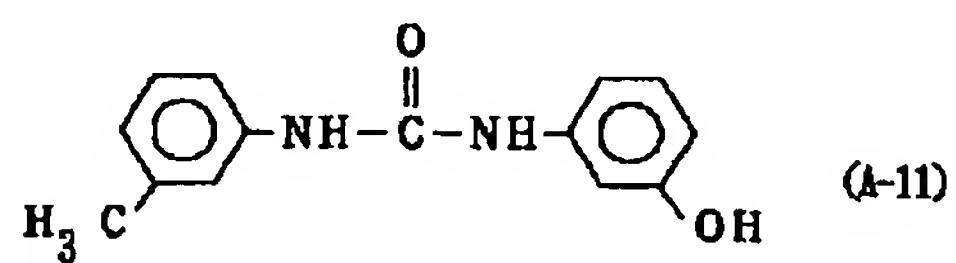
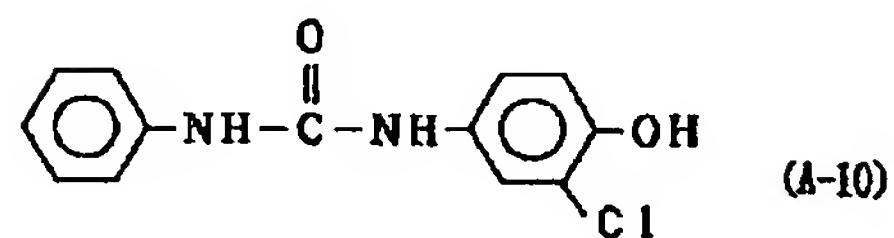
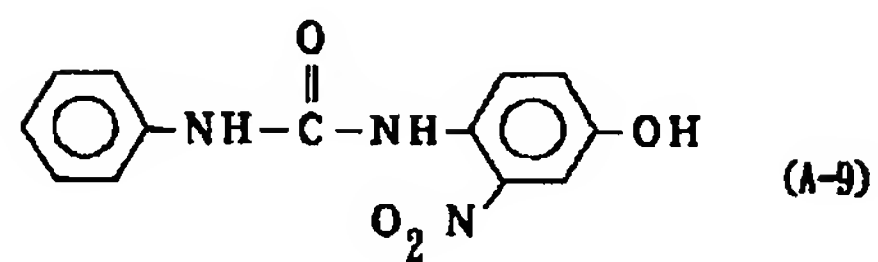
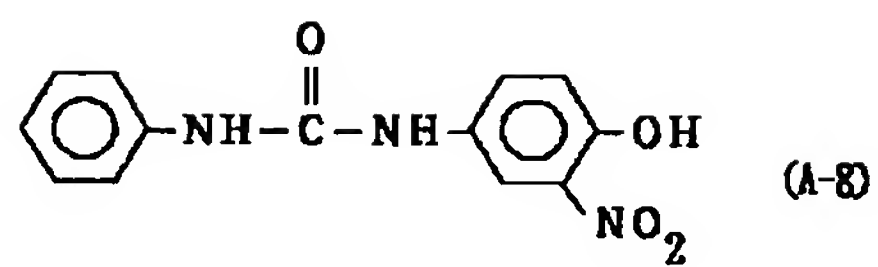
【0024】一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物の具体例として次のような化合物を例示することができる。

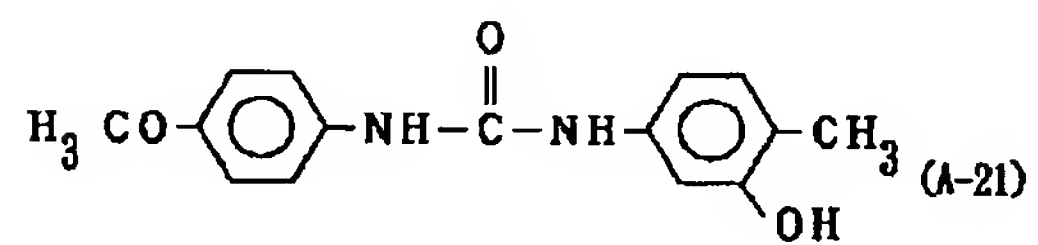
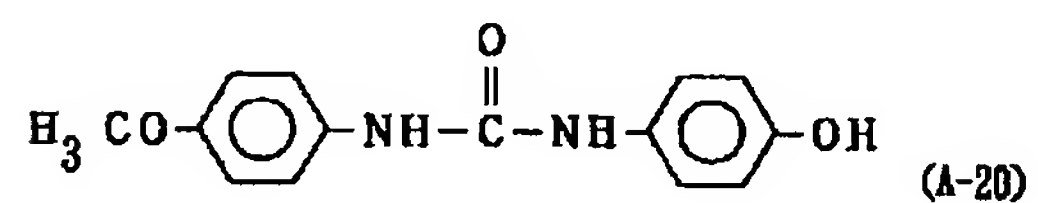
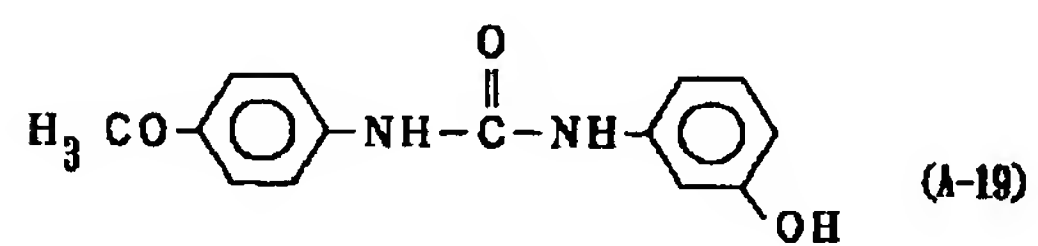
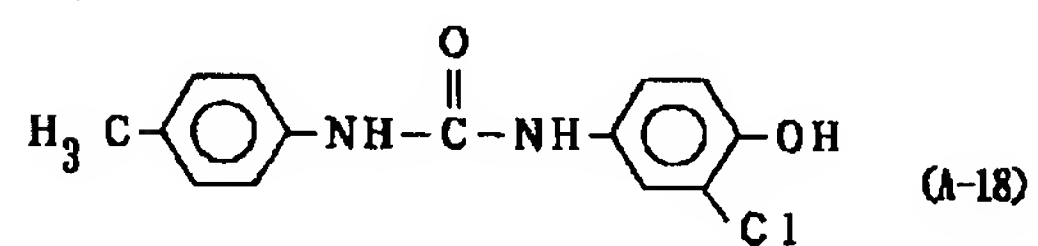
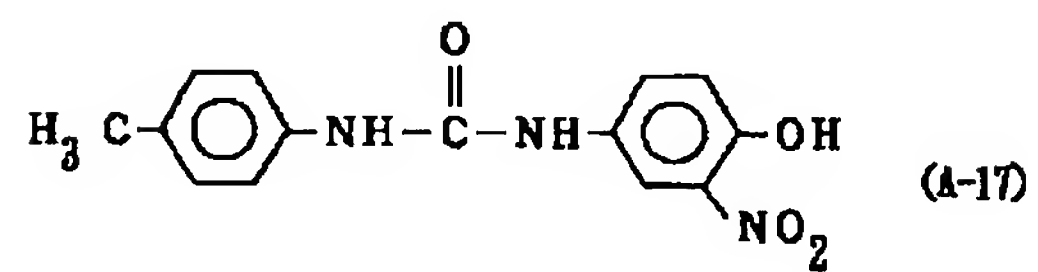
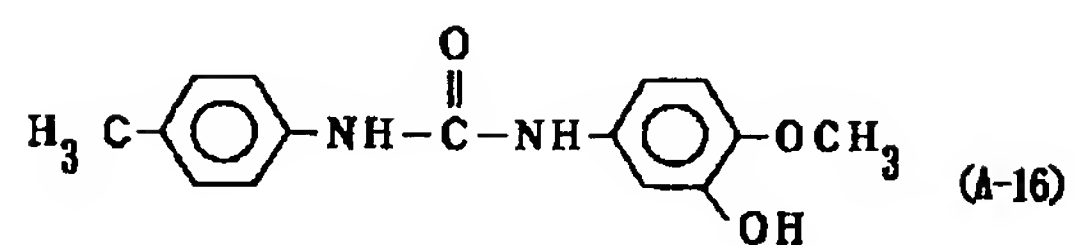
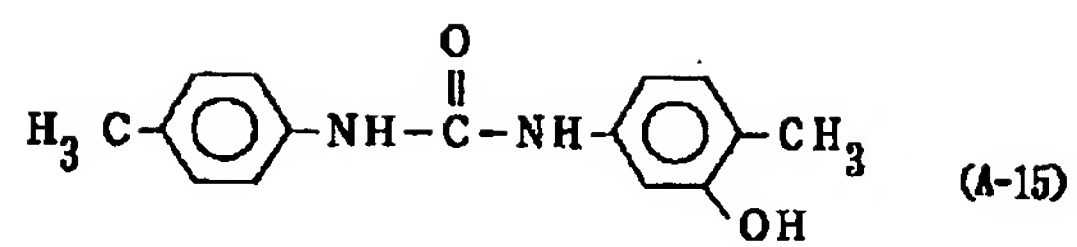
【0025】

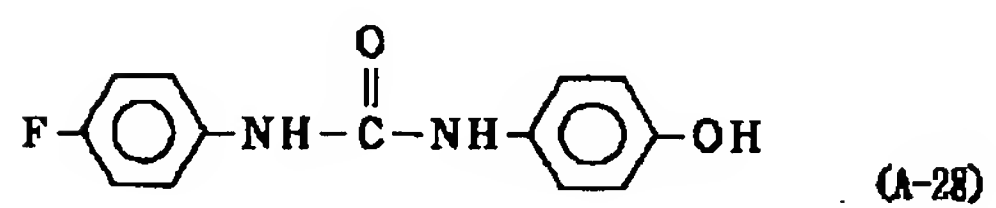
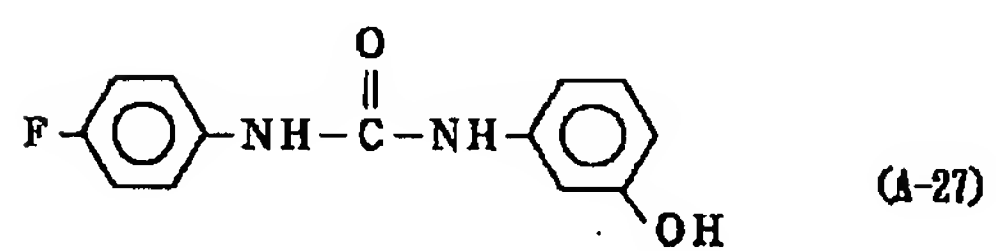
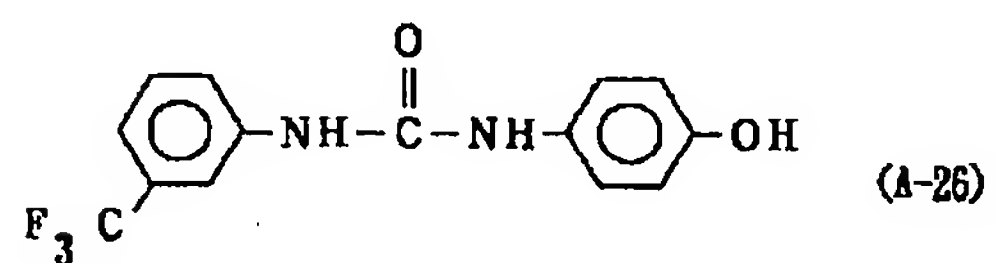
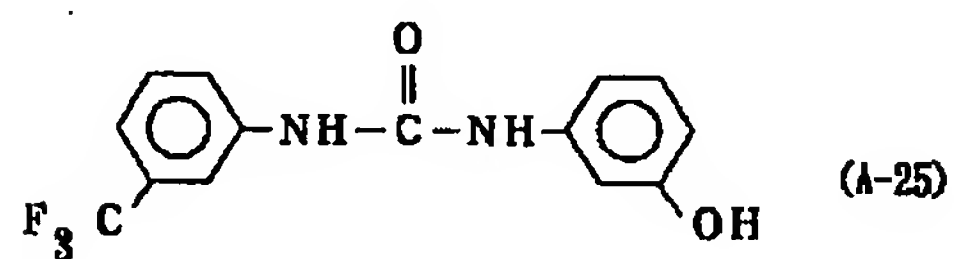
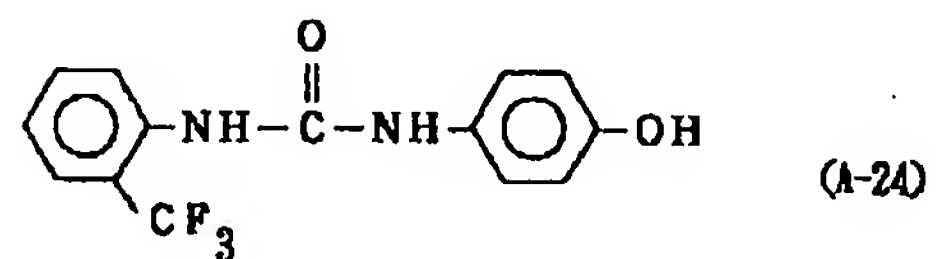
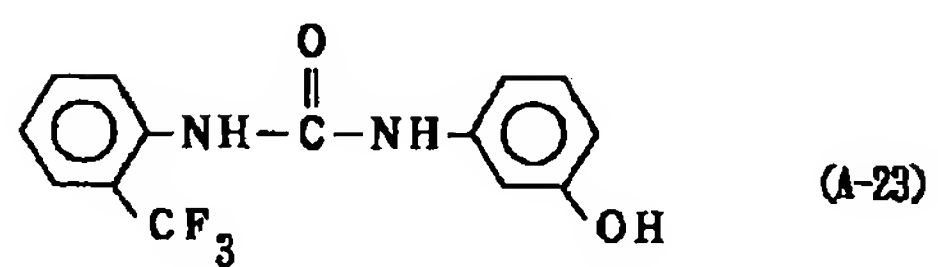
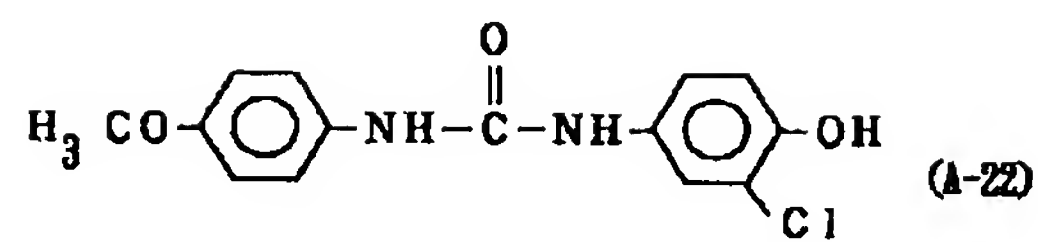
【化7】



【化8】

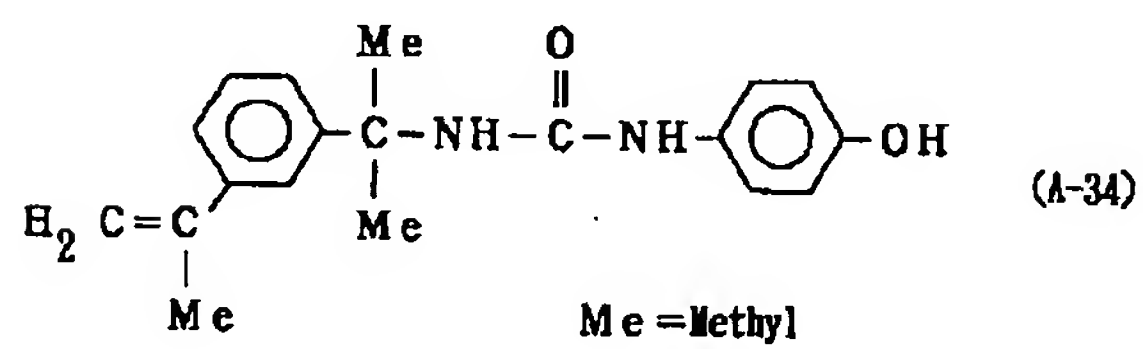
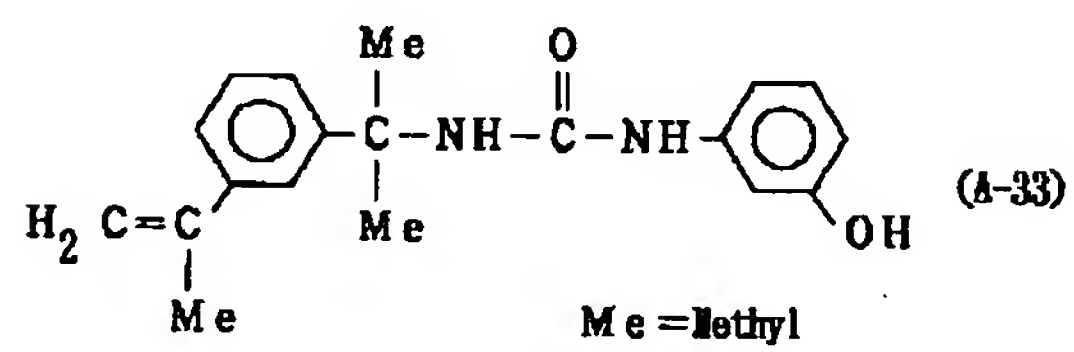
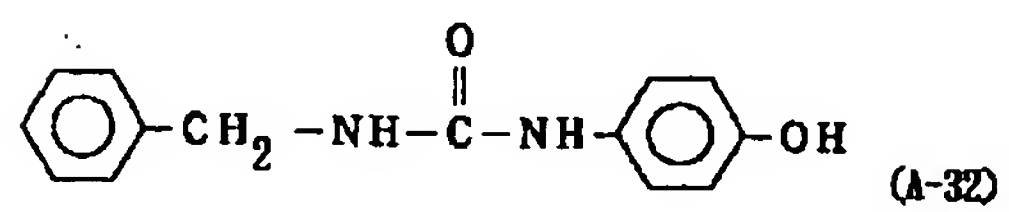
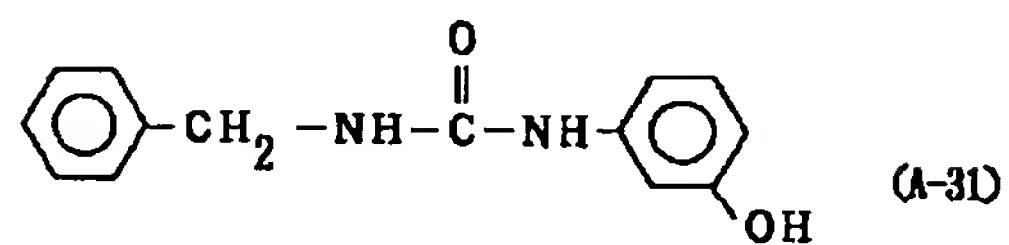
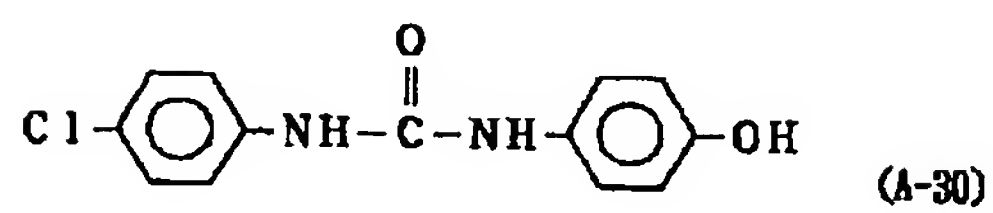
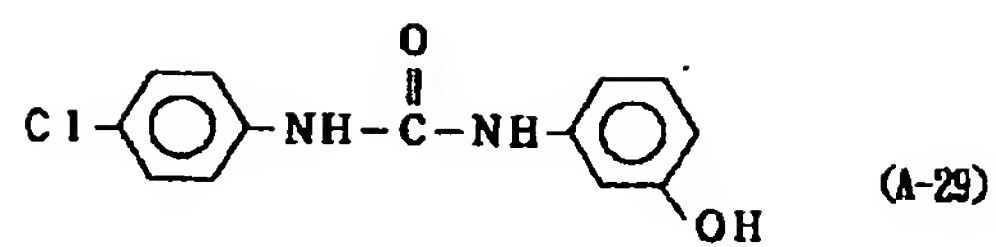






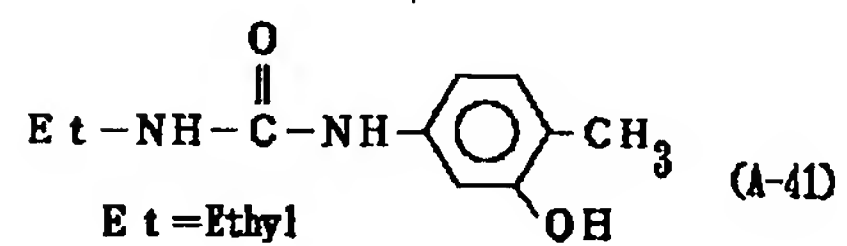
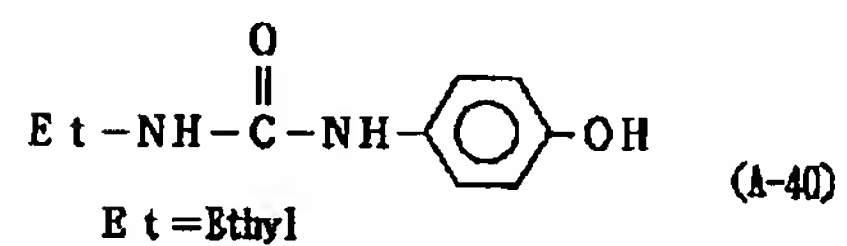
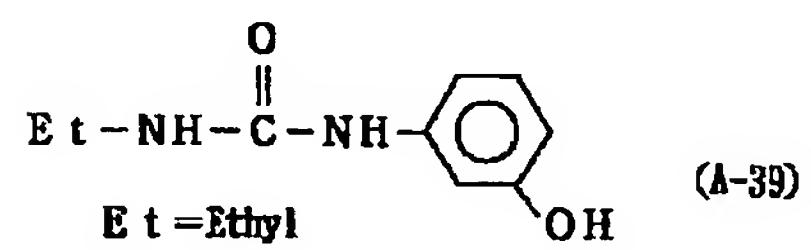
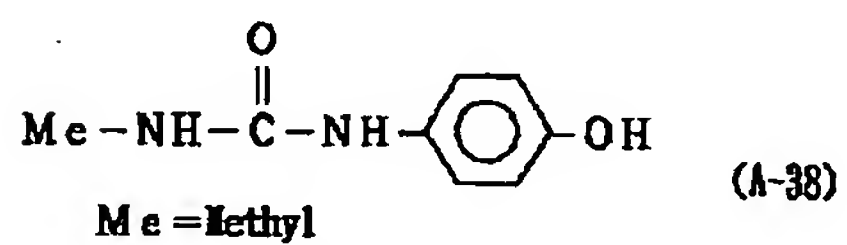
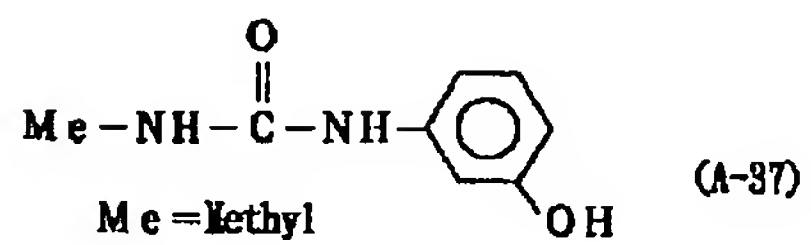
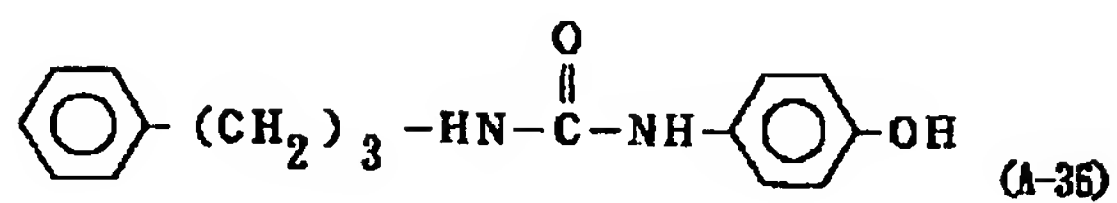
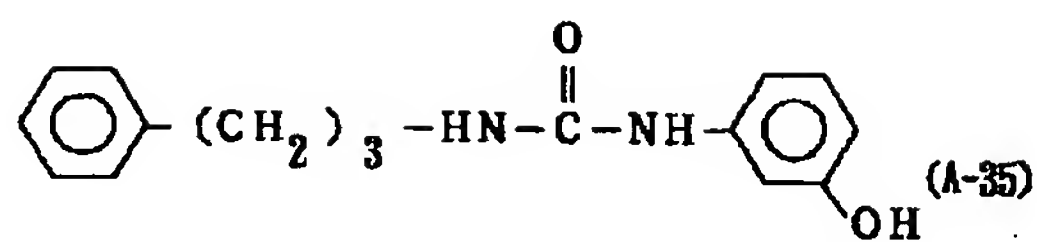
【0027】

【化11】



17

18

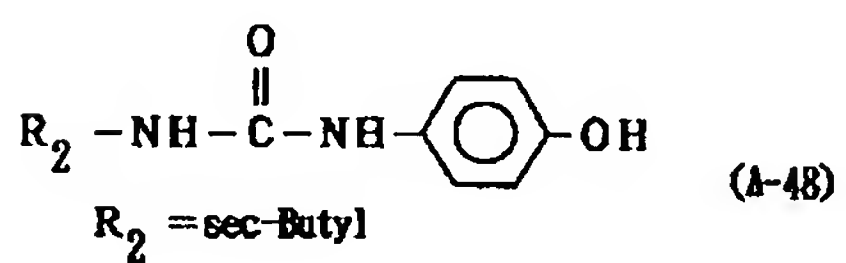
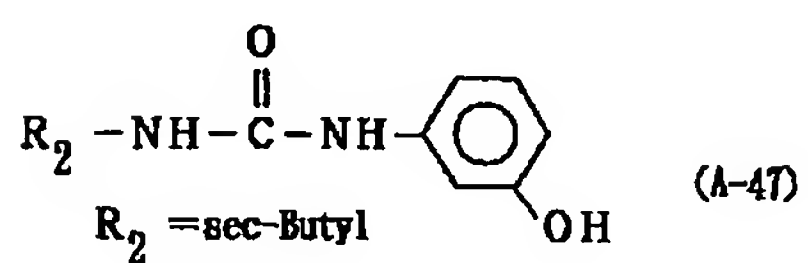
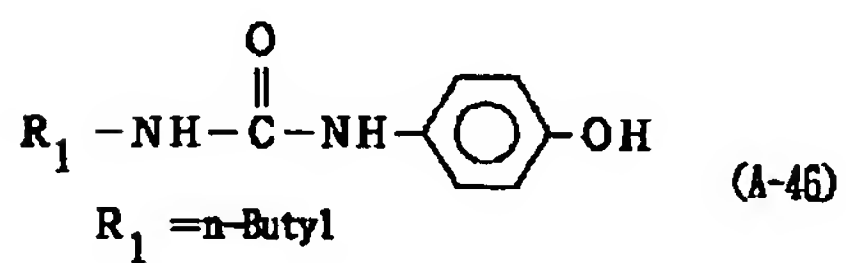
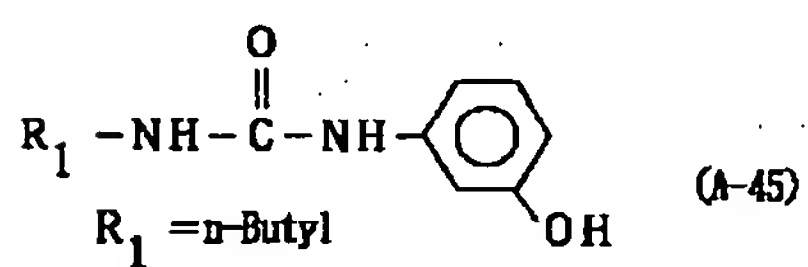
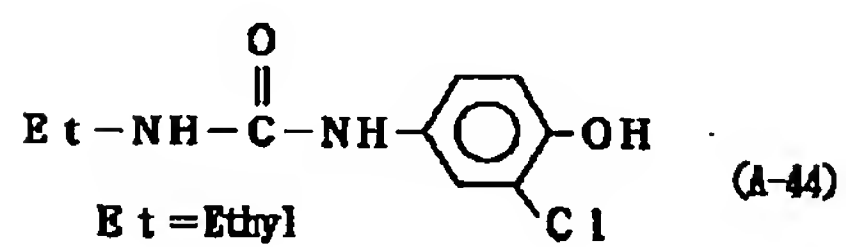
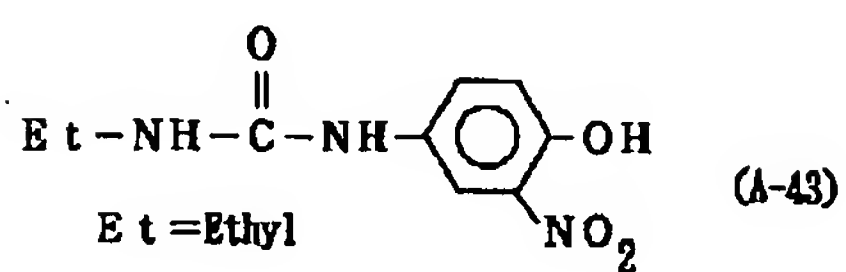
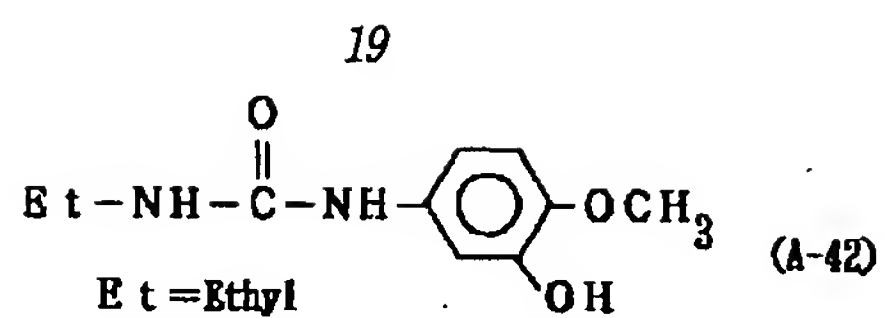


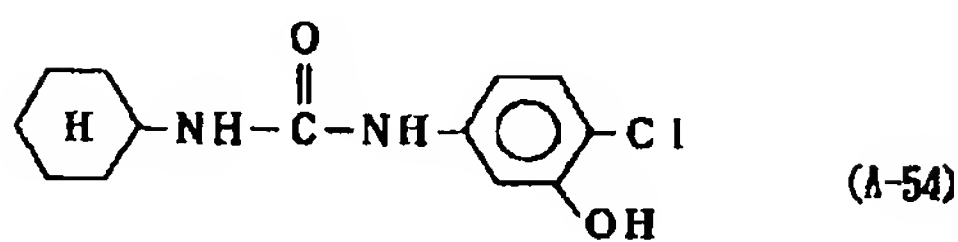
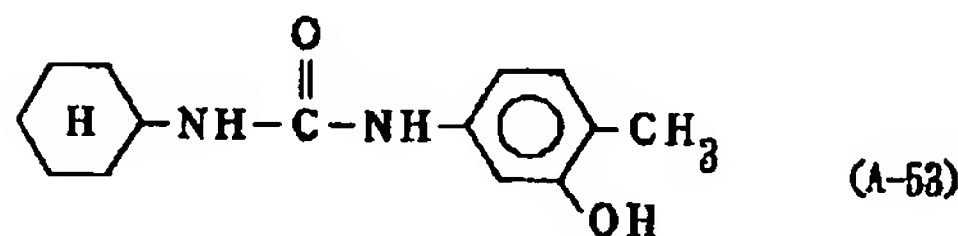
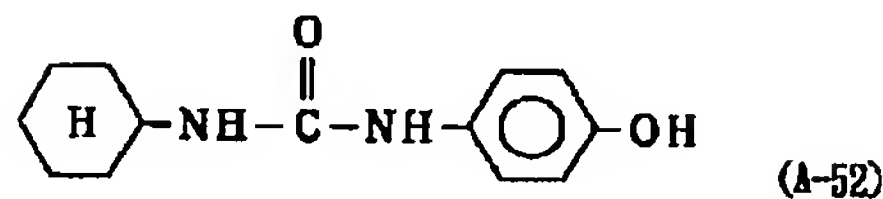
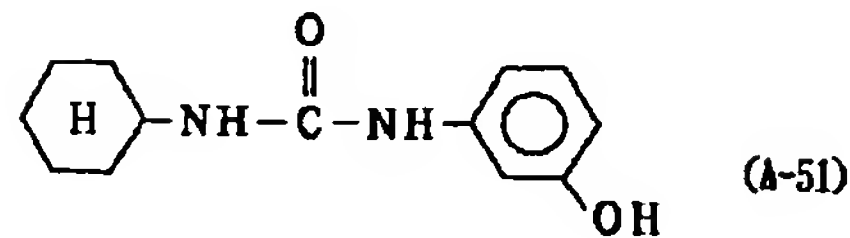
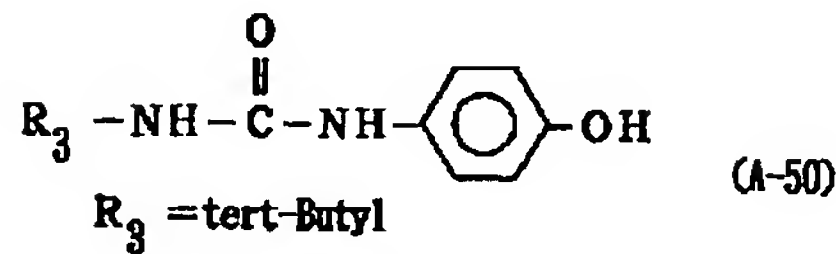
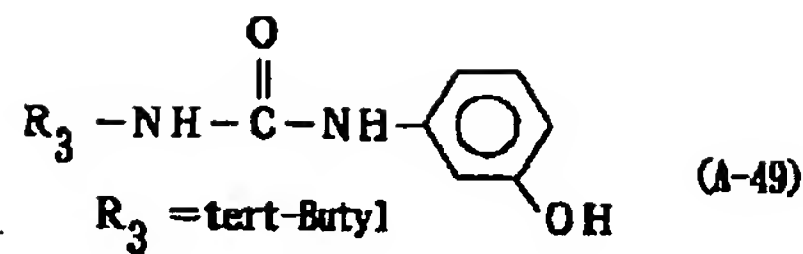
【0028】

【化13】

30

【化14】





【0029】本発明の一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物を使用した感熱記録体は、熱および溶剤に対する地色安定性に優れている。すなわち、この記録体を120℃以上の高温環境下に置いても、感熱記録体の記録面(感熱発色層を設けた面)の地色は、実質的に変化しない(発色しない)。しかし、この記録体に、通常200℃～300℃となるサーマルヘッドにより高エネルギーが瞬時に与えられた時には、記録体は濃色に発色する。これまで知られている感熱記録体においては、地色耐熱性の点に関して、一方で、感熱記録体の記録面に120℃以上の熱ブロックを当てても、発色しないにもかかわらず、他方で、サーマルヘッドにより、十分な記録濃度の記録が可能であることは考えられないことであった。また、そのようなことを可能とするような材料は、知られていなかった。

【0030】本発明の感熱記録体は、高い地色耐熱性を有するので、例えば、(a)感熱記録後に、その記録面をプラスチックフィルムなどで熱接着する熱ラミネートを行うこと、(b)電子写真用転写シートとして使用して、感熱記録体の記録面にトナーを付着させ熱定着させること、あるいは(c)感熱記録後に、その記録面にトナーを付着させ熱定着させることなども可能である。

【0031】さらに、本発明の感熱記録体は、製造工程の管理が非常に容易である利点もある。すなわち、従来、感熱記録体の製造において、感熱発色層の塗工後の乾燥工程は、塗布面の地発色が起きないように非常に厳

しい温度管理を必要としており、そのため高速塗工にも限界があった。しかし、本発明の感熱記録体は、120℃の熱風を当てても地色の発色を起こさないので、乾燥工程における高温乾燥が可能となり、また乾燥温度の管理幅を大きく広げることができるので、飛躍的に生産性が向上する。

【0032】また、本発明の感熱記録体は、用いられるモノウレア化合物が、有機溶媒に対して溶解性が低いためか、油性インキによる変色も生じない。したがって、感熱記録体の記録面に油性インキで筆記することも可能である。

【0033】さらに、本発明の感熱記録体は、このウレア化合物がフェノール性水酸基を有しているためか、記録感度も良好である。例えば、本発明の感熱記録体は、フェノール性水酸基を有していないウレア化合物を顔色剤として単独で用いた感熱記録体に比べて、記録感度の点で優れている。

【0034】このように、一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物は、地色の安定性(耐熱性、耐溶剤性など)の点で優れた感熱記録用材料である。

【0035】本発明の感熱記録体を製造する一般的な方法は、(a)染料前駆体と分散機能を有するバインダーを分散し、染料前駆体の分散液を得る(b)一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物と分散機能を有するバインダーを分散し、顔色剤の分散液を得る

30

40

50

(c) 染料前駆体の分散液と顔色剤の分散液を混合し、必要に応じて填料、滑剤などの助剤を添加し塗布液を得る
(d) その塗布液を、支持体上に通常の方法で塗布、乾燥する方法である。

【0036】本発明では、一般式(1)、あるいは(2)で表されるモノウレア化合物は、単独で用いてもよいし、組み合わせて使用してもよい。また、例えば、特願平5-231105号明細書、特願平5-250328号明細書、特願平5-250329号明細書、特願平5-311502号明細書、特願平5-315023号明細書、特願平5-317211号明細書、特願平5-321506号明細書、特願平6-100082号明細書、特願平6-141310号明細書、特願平6-144159号明細書、特願平6-144160号明細書、特願平6-144161号明細書などに記載のウレア化合物と併用することも可能である。

【0037】また、本発明の感熱記録体では、原則として、顔色剤として従来から知られているフェノール化合物と併用しない方がよい。フェノール化合物を使用した場合、感熱記録体の性能(記録適性、耐熱性、耐溶剤性など)は、主としてフェノール化合物に依存する。それ故、フェノール化合物と併用した感熱記録体は、十分な地色の耐熱性などを得ることができない。ただし、製造される感熱記録体の地色安定性(耐熱性、耐溶剤性など)などの性能が阻害されない範囲内であれば、染料前駆体を発色させる従来公知の顔色剤(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールS、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンなどを少量併用することは差支えない。

【0038】本発明の感熱記録体に使用する染料前駆体としては、従来感熱記録の分野で公知のものを使用することができ、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系ロイコ染料、フルオラン系ロイコ染料、フルオレン系ロイコ染料などが好ましい。以下に、代表的な染料前駆体を例示する。

【0039】3,3-ビス(4'-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名:クリスタル・パイオレット・ラクトン(CVL))

3,3-ビス(4'-ジメチルアミノフェニル)-6-ピロリジルフタリド

3,3-ビス(4'-ジメチルアミノフェニル)フタリド(別名:マラカイトグリーンラクトン(MGL))

トリス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン(別名:ロイコ・クリスタル・パイオレット(LCV))

3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフル

オラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

10 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン

20 3-ジエチルアミノ-ベンゾ[c]フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-ジ(p-メチルベンジル)アミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジフェニルメチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-ジナフチルメチルアミノフルオラン

30 10-ジエチルアミノ-4-ジメチルアミノベンゾ[a]フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o,p-ジメチルアニリノ)フルオラン

40 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン

50

3-ジブチルアミノ-6- メチル-7-*n*- オクチルアミノフル
 オラン
 3-ジブチルアミノ-6- クロロ-7- アニリノフルオラン
 3-ジブチルアミノ-6- エトキシエチル-7- アニリノフル
 オラン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7- アニリノフルオラ
 ン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7-(*o*,*p*-ジメチルアニ
 リノ) フルオラン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7-(*m*-トリフルオロメ
 チルアニリノ) フルオラン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7-(*o*-クロロアニリ
 ノ) フルオラン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7-(*p*-クロロアニリ
 ノ) フルオラン
 3-ジ*n*-ペンチルアミノ-6- メチル-7-(*o*-フルオロロアニ
 リノ) フルオラン
 3-ピロリジノ-6- メチル-7- アニリノフルオラン
 3-ピベリジノ-6- メチル-7- アニリノフルオラン
 3-(*N*- メチル-*N*-*n*- プロピルアミノ) -6- メチル-7- ア
 ニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- プロピルアミノ) -6- メチル-7- ア
 ニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*iso*- プロピルアミノ) -6- メチル-7-
 アニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- プチルアミノ) -6- メチル-7- アニ
 リノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*iso*- プチルアミノ) -6- メチル-7- ア
 ニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- ヘキシルアミノ) -6- メチル-7-*p*-
 メチルアニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- ヘキシルアミノ) -6- メチル-7-(*o*,
p-ジメチルアニリノ) フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- ヘキシルアミノ) -6- メチル-7-(*m*-
 トリフルオロメチルアニリノ) フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*n*- ヘキシルアミノ) -6- メチル-7-(*o*-
 クロロアニリノ) フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*iso*- アミルアミノ) -6- メチル-7- ア
 ニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*iso*- アミルアミノ) -6- クロロ-7- ア
 ニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-3- メチルブチルアミノ) -6- メチル-7
 - アニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*p*- トルイジノ) -6- メチル-7- アニリ
 ノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*p*- トルイジノ) -6- メチル-7-(*p*-メチ
 ルアニリノ) フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-*p*- トルイジノ) -6- メチル-7-(*o*,*p*-ジ
 メチルアニリノ) フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*- テトラヒドロフルフリルアミノ) -6-

メチル-7- アニリノフルオラン
 3-(*N*- シクロヘキシル-*N*- メチルアミノ) -6- メチル-7
 - アニリノフルオラン
 3-(*N*- シクロヘキシル-*N*- メチルアミノ) -7- アニリノ
 フルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-3- メトキシプロピルアミノ) -6- メチ
 ル-7- アニリノフルオラン
 3-(*N*- エチル-*N*-3- エトキシプロピルアミノ) -6- メチ
 ル-7- アニリノフルオラン
 2-(4- オキサヘキシル) -3- ジメチルアミノ-6- メチル
 -7- アニリノフルオラン
 2-(4- オキサヘキシル) -3- ジエチルアミノ-6- メチル
 -7- アニリノフルオラン
 2-(4- オキサヘキシル) -3- ジプロピルアミノ-6- メチ
 ル-7- アニリノフルオラン
 3-(4'- アミノスチルブルジル-4'-アミノ) -7,8- ベン
 ゾフラン
 3,6,6'- トリス (ジメチルアミノ) スピロ [フルオレン
 -9,3'-フタリド]
 3,6,6'- トリス (ジエチルアミノ) スピロ [フルオレン
 -9,3'-フタリド]
 3-(4- ジエチルアミノ-2- エトキシフェニル)-3-(1- エ
 チル-2- メチルインドール-3- イル) -4- アザフタリド
 3-(4- ジエチルアミノ-2- エトキシフェニル)-3-(1- オ
 クチル-2- メチルインドール-3- イル) -4- アザフタリ
 ド
 3-(4- ジエチルアミノ-2-*n*- ヘキシルフェニル)-3-(1-
 エチル-2- メチルインドール-3- イル) -4- アザフタリ
 ド
 3-(4- シクロヘキシルメチルアミノ-2- メトキシフェニ
 ル)-3-(1- エチル-2-メチルインドール-3- イル) -4-
 アザフタリド
 3-(4- シクロヘキシルエチルアミノ-2- メトキシフェニ
 ル)-3-(1- エチル-2-メチルインドール-3- イル) -4-
 アザフタリド
 3,3-ビス (1-エチル-2- メチルインドール-3- イル) フ
 タリド
 3,3-ビス (2-メチル-1- オクチルインドール-3- イル)
 フタリド
 3- (1-エチル-2- メチルインドール-3- イル) -3- (1-
n-ブチル-2- メチルインドール-3- イル) フタリド
 3,7-ビス (ジメチルアミノ) -10-ベンゾイルフェノチア
 ジン
 3,7-ビス (ジメチルアミノ) -*N*-[*p*-*N*-ビス(4,4'-ジメチ
 ルアミノフェニル) メチルアミノ] ベンゾイルフェノチ
 アジン
 3,7-ビス (ジメチルアミノ) -*N*-[*p*-*N*-ビス(4,4'-ジエチ
 ルアミノフェニル) メチル] ベンゾイルフェノチアジン
 3,6-ビス (ジエチルアミノ) フルオラン-*γ*-(2'-ニト
 ロ) アニリノラクタム

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -(3'-ニトロ)アニリノラクタム

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -(4'-ニトロ)アニリノラクタム

3,6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン- γ -アニリノラクタム

【0040】これらの染料前駆体は、単独または2種以上混合して使用しても良い。本発明では、これらの染料前駆体の中でも、フルオラン系染料前駆体を好ましく使用できる。また、特に、地色耐熱性を重視する場合、当然のことながら、融点および分解温度が高い染料前駆体が好ましい。

【0041】また、本発明の感熱記録体において、特に、地色耐熱性を求める場合、原則として、増感剤を用いない方がよい。増感剤を使用すると、発色温度が増感剤の融点に依存するからである。しかし、製造される感熱記録体の求められる性能によっては、これらを単独または組み合わせて使用することもある。使用される増感剤としては、2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 β -ベンジルオキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニルエステル、ジベンジルテレフタレート、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、炭酸ジフェニル、炭酸ジトリル、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、 m -ターフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、1,2-ビス(m -トリルオキシ)エタン、1,5-ビス(p-メトキシフェノキシ)-3-オキサペンタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)などを例示することができる。

【0042】本発明の感熱記録体で 사용할 ことができるバインダーとしては、重合度が200~1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコールなどのポリビニルアルコール類；ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体；スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチロール、およびこれらの組み合わせからなる共重合体などの合成高分子類；ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロン樹脂などの樹脂類を例示することができる。これらの例示の中で、ポリビニルアルコール系バインダーが分散性、バインダー性、および地色の熱安定性の点で望ましいものである。これらのバインダーは、水、アルコール、ケトン、エステ

ル、炭化水素などの溶剤に溶かすか、水または他の媒体中に乳化、あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求品質に応じて併用することも可能である。

【0043】本発明で使用される填料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化亜鉛、酸化チタン、水酸化亜鉛、水酸化アルミニウムなどの無機填料、またはポリスチレン系有機填料、スチレン/ブタジエン系有機填料、スチレン/アクリル系有機填料、中空有機填料などが挙げられる。

【0044】このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤などを使用することもできる。

【0045】本発明の(a)染料前駆体と、(b)一般式(1)あるいは(2)で表されるモノウレア化合物との配合量、および(c)その他の各種成分の種類および配合量は、製造される感熱記録体に対して要求される性能、および記録適性などにより決定され、特に限定されるものではないが、通常、染料前駆体1部に対して、モノウレア化合物1~8部、充填剤1~20部であって、バインダーは全固形分中10~25重量%である。これらの材料は、ボールミル、アトライター、サンドグラインダーなどの粉碎機、あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、バインダーおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗布液とする。その塗布液を支持体に塗布することによって目的とする感熱記録体を得られる。

【0046】本発明の感熱記録体で用いられる支持体としては、紙、合成紙、不織布、金属箔、プラスチックフィルム、プラスチックシート、あるいはこれらを組み合わせた複合シートなどが挙げられる。

【0047】さらに、本発明の感熱記録体は、記録体の保存性を高める目的で高分子物質から成るオーバーコート層を感熱発色層上に設けたり、あるいは記録体の発色感度を高める目的で填料を含有した高分子物質などのアンダーコート層を感熱発色層下に設けることもできる。

【0048】また、本発明の感熱記録体は、高い地色安定性を利用して、プラスチックフィルムを熱ラミネートして、透明で強力な保護被覆を設けることができる。例えば、本発明の感熱記録体に感熱記録した後でも、市販の簡易ラミネート機を用いて、耐熱性などの各種安定性に優れたカードを容易に作成することができる。本発明の感熱記録体を熱ラミネートするのに用いられるプラスチックフィルムとしては、例えば、低密度ポリエチレン、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/エチルアクリレート共重合体、エチレン/メチルメタクリレート共重合体、エチレン/メタクリル酸共重合体などの熱可塑性樹脂を挙げることができる。

【0049】また、本発明の感熱記録体は、その感熱発

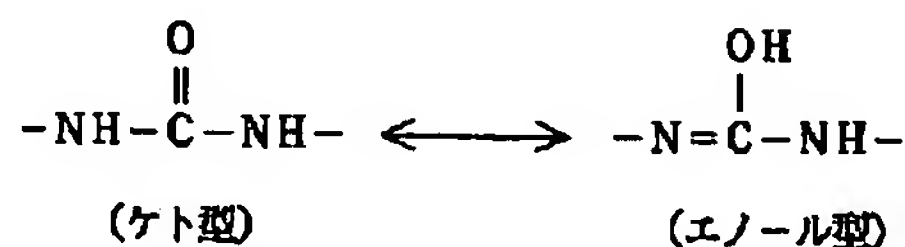
色層に光を吸収して熱に変換する光吸収剤を含有させてもよい。光吸収剤としては、各種光源の発光波長を吸収する物質であって、吸収した光を熱に変換し放出するものであればよく、特に限定されるものではない。

【0050】例えば、記録用の光源として、連続した波長を有するような光源、ストロボフラッシュなどを用いる場合、光吸収剤として、特開平2-206583号公報、特願平5-30954 などに記載のチオ尿素誘導体／銅化合物の加熱反応物、特開平3-86580 号公報などに記載の黒鉛、硫化銅、硫化鉛、三硫化モリブテン、黒色チタンなど、あるいはカーボンブラックなどが挙げられる。

【0051】また一方、記録用の光源として、半導体レーザーを用いる場合、光吸収剤として、特開昭54-4142号公報、特開昭58-94494号公報、特開昭58-209594 号公報、特開平2-217287号公報、特開平3-73814 号公報などに開示されているポリメチン系色素（シアニン色素）、アゾレニウム系色素、ピリリウム系色素、チオピリリウム系色素、スクワリリウム系色素、クロコニウム系色素、ジチオール錯体、メルカプトフェノール金属錯体系色素、メルカプトナフトール金属錯体系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、トリアリールメタン系色素、インモニウム系色素、ジインモニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、金属錯塩系色素などが挙げられる。また、連続した波長を有するような光源の場合に挙げた光吸収剤も、同様に使用することができる。

【0052】具体的には、例えば、カラーケミカル事典（有機合成協会編、シーエムシー出版（1988年）p196-200）の表1、あるいは化学工業（vol.5, 1986, p379-389）の表3記載の近赤外吸収色素、特開昭61-69991号公報、あるいは特開昭61-246391号公報記載のN,N',N'-テトラキス（p-ジアルキルアミノ）-p-フェニレンジアミンのアミニウム塩、US-PATENT:3575871 記載のテトラアリールアールアミニウム塩、US-PATENT:3637769 記載のキノンジインモニウム塩、1,1,5,5-テトラキス（p-ジメチルアミノフェニル）-3-メトキシ-1,4-ペンタジエン（あるいはそのカチオン体）、1,1,5,5-テトラキス（p-ジエチルアミノフェニル）-3-メトキシ-1,4-ペンタジエン（あるいはそのカチオン体）、トルエンジチオールニッケル錯体、4-tert-ブチル-1,2-ベンゼンジチオールニッケル錯体、ビスジチオベンジルニッケル錯体、ビス（4-エチルジチオベンジル）ニッケル錯体、ビス（4-n-プロピルジチオベンジル）ニッケル錯体などが挙げられる。これらの光吸収剤は、単独または2種類以上混合して使用してもよい。

*



【0061】ウレア構造が、顕色剤として機能するに

*【0053】これらの光吸収剤は、(a) 感熱記録体に必要な諸材料中に、単に混合して用いる方法、(b) 特開平2-217287号公報などに記載されているように、感熱記録体に必要な諸材料中に、光吸収剤をあらかじめ溶解混合して溶解または分散させて使用する方法、あるいは(c) 感熱記録体に必要な諸材料中に、光吸収剤をあらかじめ溶剤により溶解または分散させて、その溶解または分散混合物を、溶剤を除去後、使用する方法などにより使用すればよい。また、光吸収剤は、顕色剤、染料前駆体、増感剤、顕色剤と増感剤の混合物、あるいは染料前駆体と増感剤の混合物などと共分散（同時混合分散）してもよい。

【0054】本発明の感熱記録体は、光吸収剤を含有させても、地色安定性（耐熱性、耐溶剤性など）などの性能は変わらない。そのため、光吸収剤を含有した感熱記録体でも、含有していない場合と同様に、トナー記録、あるいは熱ラミネートなどを行うことが可能である。

【0055】光吸収剤を含有した感熱記録体を、感熱記録前、あるいは記録後に、プラスチックフィルムで熱ラミネートを行い作製した感熱カードは、ラミネートしたプラスチックフィルムの上から、光を用いて記録することもできる。

【0056】

【作用】本発明の一般式（1）、あるいは（2）で表されるモノウレア化合物は、発色性に優れ、かつ熱および溶剤に対する地色安定性にも優れた顕色剤である。

【0057】ウレア化合物とフェノール系顕色剤を併用した感熱記録体が十分な地色安定性を示さないのに対して、フェノール水酸基を有するウレア化合物を用いた感熱記録体が満足に行く地色耐熱性を示すことについての明確な理由は、未だ解明されていない。しかしながら、その理由について、次のように推定される。

【0058】一般式（1）、あるいは（2）で表されるモノウレア化合物には、顕色性（染料前駆体を発色させる性質）を有すると思われる部位として、ヒドロキシアリールウレイド構造のフェノール性水酸基と、ヒドロキシアリールウレイド構造のウレア構造の2つがある。

【0059】しかし、両者の中で、顕色性に主として関与するのは、ウレア構造であると思われる。このウレア構造は、条件により次式のように構造が変化する。この変化はケト／エノール互変異性と類似の現象なので、便宜上、ここではケト化、エノール化と称する。

【0060】

【化15】

は、エノール化することが必要であると思われる。その

エノール化には、高温条件が必要である。サーマルヘッドは瞬間的に 200～300℃の高温になるので、ウレア構造は、サーマルヘッドと接触することにより、エノール化を起こし、顕色性を生じるものと思われる。

【0062】したがって、エノール化が起こる温度以下の温度条件下では、ウレア構造はケト型を保持し、顕色性を生じないので、地色は安定である。このことが、地色耐熱性が高い理由であると思われる。

【0063】一方、フェノール性水酸基は、顕色性に関与するというよりは、むしろウレア構造のエノール化のための酸触媒的な働きをしていると思われる。フェノール性水酸基は、例えば、エノール化温度の低下、エノール化率（ケト型からエノール型への変換比率）の向上に役立っていると思われ、それ故、記録濃度の点で優れた感熱記録体を得ることができると考えられる。

【0064】また、油性インキの筆記によって地色に変化しないのは、本発明のモノウレア化合物は、油性インキで使用されている溶剤に対する溶解度が低く、これらの溶剤と接触しても染料前駆体と顕色剤との混合が実質的に生じないからであると考えられる。

【0065】

【実施例】

〈モノウレア化合物の合成〉モノウレア化合物の合成例として、化合物A-1、A-2、A-3などの合成例を以下に示す。これ以外のモノウレア化合物の合成は、合成例1～14に準じて行った。

【0066】【合成例1】*m*-アミノフェノール(10.9g, 100mm)を酢酸エチル(400ml)に溶解した。この反応液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)を酢酸エチル(100ml)に溶解した溶液を、滴下した。60℃で1時間攪拌すると白色沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、酢酸エチル、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、76.4%の収率で化合物A-1を得た。

*化合物A-1のデータ

融点：193℃

¹H-NMR (solvent:DMSO-d₆) : 6.37(1H, dd, J=7.5, 2.2), 6.78(1H, d, J=8.0), 6.96(1H, t, J=8.0), 7.04(1H, d, J=2.2), 7.05(1H, dd, J=8.0, 7.5), 7.27(2H, d, J=8.0), 7.44(2H, d, J=8.0), 8.54(1H, s), 8.58(1H, s), 9.31(1H, s).

IR (cm⁻¹) : 3297, 1632, 1595, 1310, 1244.

質量スペクトルにより求めた分子量は、228であった。

【0067】【合成例2】*p*-アミノフェノール(10.9g, 100mm)をアセトン(400ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)をアセトン(100ml)に溶解した溶液を、滴下した。50℃で1時間攪拌すると白色沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、アセトン、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、68.8%の収率で化合物A-2を得た。

*化合物A-2のデータ

融点：229℃

¹H-NMR (solvent:DMSO-d₆) : 6.68(2H, dd, J=6.8, 2.0), 6.93(1H, t, J=7.6), 7.21(2H, dd, J=6.8, 2.0), 7.26(2H, t, J=7.6), 7.42(2H, d, J=7.6), 8.32(1H, s), 8.56(1H, s), 9.05(1H, s).

IR (cm⁻¹) : 3304, 1635, 1596, 1304, 1223.

質量スペクトルにより求めた分子量は、228であった。

【0068】【合成例3】4-アミノ-3-メチルフェノール(12.3g, 100mm)を酢酸エチル(400ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)を酢酸エチル(50ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じたので、これを濾過し、酢酸エチル、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、89.1%の収率で化合物A-3を得た。

【0069】【合成例4】3-ヒドロキシ-4-メトキシアニリン(13.9g, 100mm)をアセトン(200ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)をアセトン(50ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じたので、これを濾過し、アセトン、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、73.1%の収率で化合物A-7を得た。

【0070】【合成例5】4-アミノ-2-ニトロフェノール(15.4g, 100mm)をアセトン(200ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)をアセトン(50ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で2.5時間攪拌すると沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、アセトン、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、64.5%の収率で化合物A-8を得た。

【0071】【合成例6】4-アミノ-2-クロロフェノール(14.3g, 100mm)を酢酸エチル(200ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸フェニル(13.1g, 110mm)を酢酸エチル(50ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で2時間攪拌すると沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、酢酸エチル、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、82.9%の収率で化合物A-10を得た。

【0072】【合成例7】*p*-アミノフェノール(10.9g, 100mm)をアセトン(400ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸*m*-トリル(14.6g, 110mm)をアセトン(100ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。これを濾過し、アセトン、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、66.1%の収率で化合物A-12を得た。

【0073】【合成例8】*p*-アミノフェノール(10.9g, 100mm)をアセトン(400ml)に溶解した。この溶液に、イソシアン酸4-メトキシフェニル(16.4g, 110mm)をアセトン(100ml)に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。これを濾過し、アセトン、*n*-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、68.4%の収率で化合物A-20を得た。

【0074】【合成例9】*p*-アミノフェノール(10.9g, 1

00mM) をアセトン(400ml) に溶解した。この溶液に、イソシアン酸p-クロロフェニル(16.8g, 110mM) をアセトン(100ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。これを濾過し、アセトン、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、81.1%の収率で化合物A-30を得た。

【0075】 [合成例10] p-アミノフェノール(8.7g, 80mM) をアセトン(400ml) に溶解した。この溶液に、m-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート(17.1g, 85mM) をアセトン(50ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。これを濾過し、アセトン、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、79.2%の収率で化合物A-34を得た。

【0076】 [合成例11] m-アミノフェノール(13.1g, 120mM) をアセトン(400ml) に溶解した。この溶液に、イソシアン酸エチル(9.2g, 130mM) をアセトン(50ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で30分間攪拌すると沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、アセトン、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、76.4%の収率で化合物A-39を得た。

【0077】 [合成例12] p-アミノフェノール(13.1g, 120mM) をアセトン(400ml) に溶解した。この溶液に、イソシアン酸エチル(9.2g, 130mM) をアセトン(50ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で30分間攪拌すると沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、アセトン、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、72.4%の収率で化合物A-40を得た。

【0078】 [合成例13] p-アミノフェノール(13.1g, 120mM) をアセトン(400ml) に溶解した。この溶液に、イソシアン酸n-ブチル(12.9g, 130mM) をアセトン(50ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。これを濾過し、アセトン、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、75.7%の収率で化合物A-46を得た。

【0079】 [合成例14] p-アミノフェノール(13.1g, 120mM) を酢酸エチル(400ml) に溶解した。この溶液に、*

(A液：顕色剤分散液)

モノウレア化合物	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

(B液：染料前駆体分散液)

各染料前駆体	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部

次いで、下記の割合で、A液(顕色剤分散液)、B液(染料前駆体分散液)、およびカオリンクレアの分散液

A液：顕色剤分散液	36.0部
B液：染料前駆体分散液	9.2部
カオリンクレア (50%分散液)	12.0部

*イソシアン酸sec-ブチル(12.9g, 130mM) を酢酸エチル(50ml) に溶解した溶液を滴下した。50℃で1時間攪拌すると沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、酢酸エチル、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、71.4%の収率で化合物A-48を得た。

【0080】 [合成例15] m-アミノフェノール(10.9g, 100mM) を酢酸エチル(400ml) に溶解した。この反応液に、イソシアン酸シクロヘキシル(13.1g, 110mM) を酢酸エチル(100ml) に溶解した溶液を、滴下した。室温で2時間攪拌すると白色沈殿を生じた。この沈殿物を濾過し、酢酸エチル、n-ヘキサンで、TLC上で1スポットとなるまで、十分に洗浄し、収率38.1%で化合物A-51を得た。

【0081】 〈感熱記録体の製造〉なお、以下の説明において、部、および%はそれぞれ重量部および重量%を示す。

【0082】 [実施例1~25] 以下のように、顕色剤として、本発明のウレア化合物を、染料前駆体として、次に示す6種類の染料前駆体のいずれかを用いて感熱記録体を製造した。(表1、表2参照)

ODB : 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

ODB-2 : 3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

TH-107 : 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

CVL : 3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド

New Blue : 3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

Indolyl Red : 3,3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド

すなわち、まず、下記配合の顕色剤分散液(A液)、および染料前駆体の分散液(B液)をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

モノウレア化合物	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部
各染料前駆体	2.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	4.6部
水	2.6部

を混合して塗布液とした。

この塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布量6.0g/m²になるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理し、感熱記録体を作製した。

【0083】[比較例1～9]以下のように、顕色剤として、下記の化合物を使用して、実施例1～25と同様に、比較例用の感熱記録体を作製した。(表1参照)

(顕色剤化合物)

ビスフェノールA (B-1)

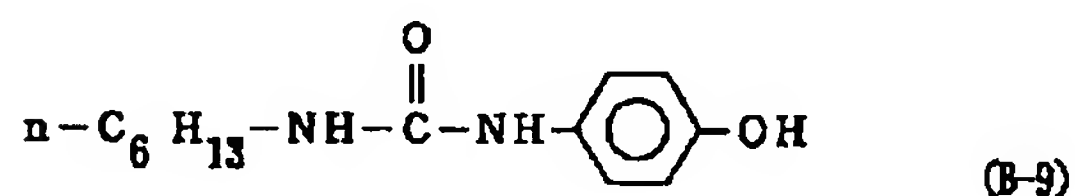
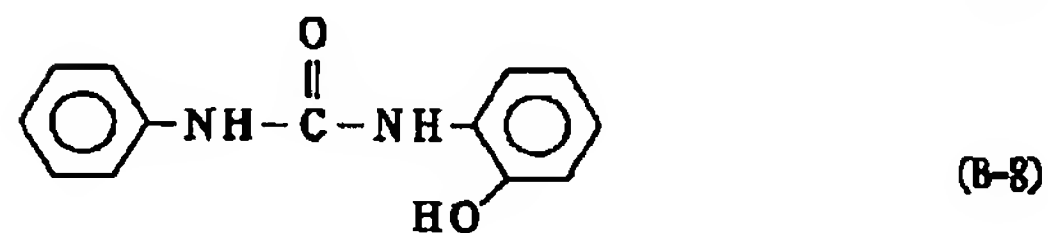
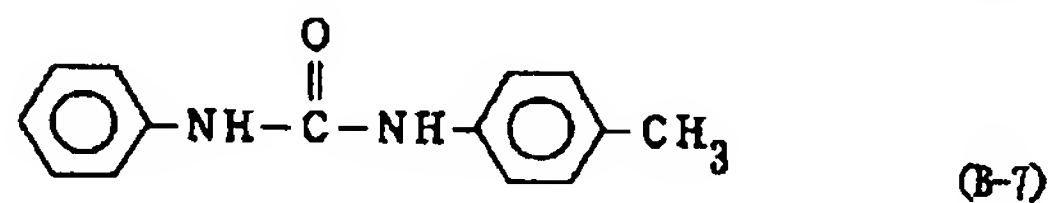
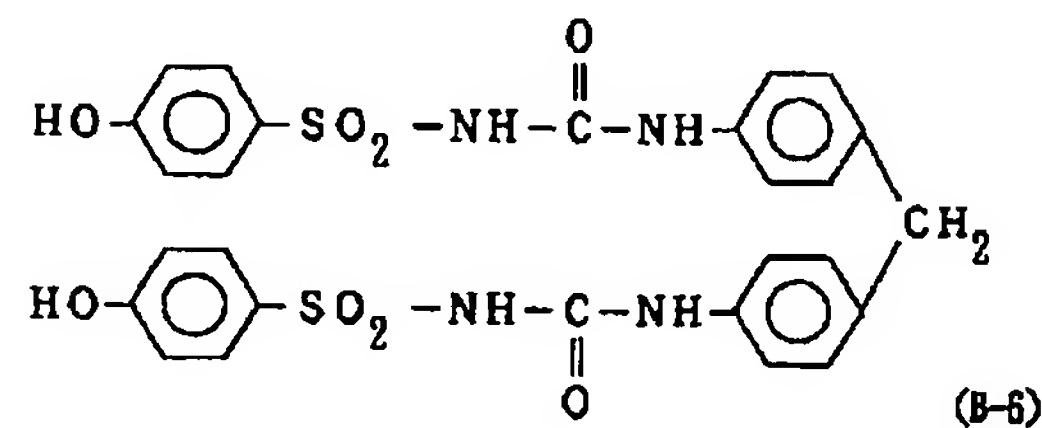
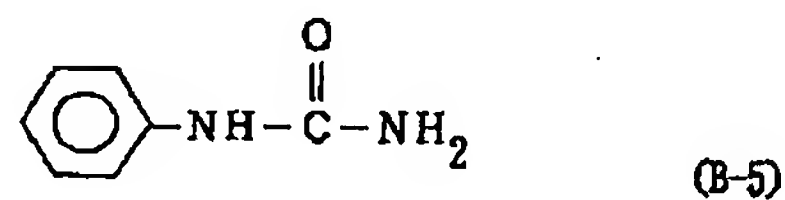
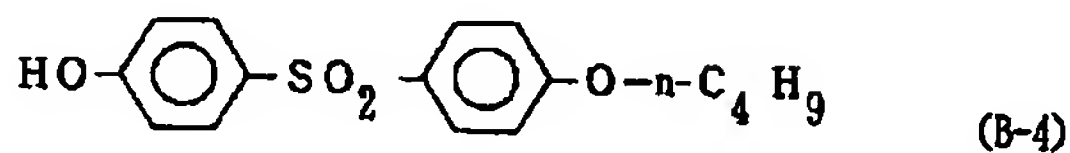
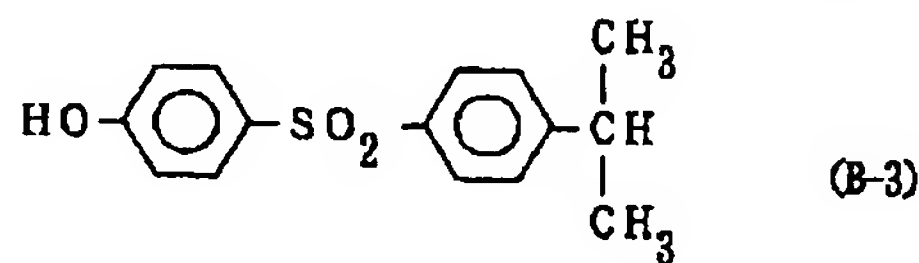
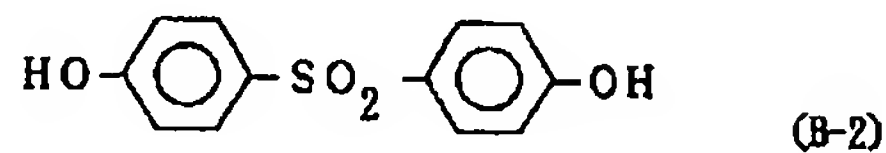
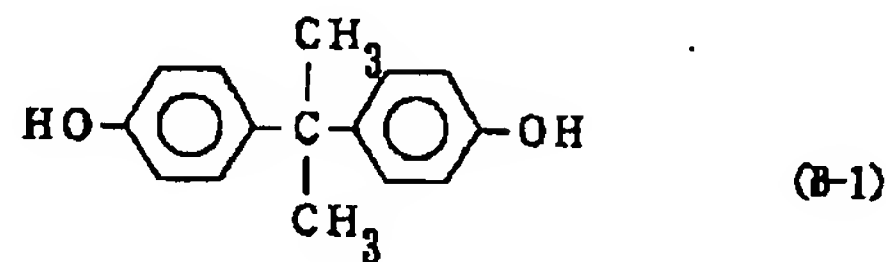
ビスフェノールS (B-2)

4-ヒドロキシ-4'-iso-プロポキシジフェニルスルホン (B-3)

10 【0084】

【化16】

*



【0085】すなわち、下記の配合の上記に示す各顕色剤化合物の分散液をサンドグラインダーで平均粒子径1

(C液：顕色剤分散液)

顕色剤化合物 (B-1 ～B-9)

10%ポリビニルアルコール水溶液

ミクロンまで磨砕した。

6.0部

18.8部

37

水

次いで、下記の割合で、C液（顕色剤分散液）、実施例1～15で使用した染料前駆体の分散液（B液）、および*

C液：顕色剤分散液

B液：染料前駆体分散液

カオリンクレー（50%分散液）

この塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布量6.0g/m²になるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理し、感熱記録体を作製した。

【0086】〈感熱記録体の評価〉得られた感熱記録体に対し、ワープロプリンターによる記録性テスト、地色の熱安定性テスト、および油性インキ適性テストを行った。実施例1～25、および比較例1～9の評価結果を表1～表3に示した。

【0087】〔記録性テスト（動的発色濃度）〕：記録適性を見るために、ワープロプリンター（商品名：RUP0-90F／（株）東芝製）を使用し、印加エネルギー最大で作製した感熱記録体に記録し、その記録部をマクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルターを使用した。以下、濃度測定はこの条件で行った。）で測定した。この場合、マクベス値が大きいほど記録濃度が高く記録適性が良いことを表す。

【0088】〔地色耐熱性テスト（静的発色濃度）〕：

表1

例示No.	顕色剤	染料	記録前の 地色	記録テスト 記録部	地色耐熱性テスト			油性インク 適性テスト
					90℃	120℃	135℃	
実施例1	化合物A-1	ODB	0.06	1.41	0.08	0.10	0.14	◎
実施例2	化合物A-2	ODB	0.05	1.40	0.05	0.10	0.12	◎
実施例3	化合物A-3	ODB	0.05	1.23	0.05	0.09	0.16	◎
実施例4	化合物A-7	ODB	0.05	1.21	0.05	0.09	0.14	◎
実施例5	化合物A-8	ODB	0.07	1.38	0.07	0.10	0.16	◎
実施例6	化合物A-10	ODB	0.06	1.40	0.06	0.11	0.18	◎
実施例7	化合物A-12	ODB	0.05	1.21	0.05	0.08	0.15	◎
実施例8	化合物A-20	ODB	0.04	1.22	0.05	0.08	0.15	◎
実施例9	化合物A-30	ODB	0.05	1.39	0.05	0.10	0.17	◎
実施例10	化合物A-34	ODB	0.05	1.15	0.06	0.11	0.16	◎
実施例11	化合物A-35	ODB	0.03	1.14	0.09	0.10	0.15	◎
実施例12	化合物A-40	ODB	0.04	1.09	0.04	0.11	0.16	◎
実施例13	化合物A-46	ODB	0.05	1.12	0.05	0.12	0.18	◎
実施例14	化合物A-48	ODB	0.05	1.10	0.05	0.10	0.18	◎
実施例15	化合物A-52	ODB	0.05	1.17	0.05	0.08	0.14	◎

【表2】

38

11.2部

*カオリンクレーの分散液を混合して塗布液とした。

36.0部

9.2部

12.0部

10 感熱記録体の地色耐熱性を比較するために、90℃、120℃、135℃に各々加熱した熱板に、10g/cm²の圧力で作製した感熱記録体を5秒間押しつけ、その記録体の地色部をマクベス濃度計で測定した。この場合、マクベス値が小さいほど地色の着色度が少なく、地色耐熱性が高いことを表す。

【0089】〔油性インキ適性テスト（油性インキによる地色の変色テスト）〕：油性赤マジックインキ（商品名：Magic INK No.500／寺西化学製）で、作製した感熱記録体に筆記し、本来の赤色に対する変色の度合を目視により測定した。

◎…変色しない

○…殆ど変色しない

20 △…やや変色する

×…著しく変色する

【0090】

【表1】

表 2

例示No.	顔色剤	染料	記録前の 地色	記録テスト 記録部	地色耐熱性テスト			油性インク 適性テスト
					90℃	120℃	135℃	
実施例16	化合物A-1	ODB-2	0.03	1.39	0.04	0.08	0.12	◎
実施例17	化合物A-2	ODB-2	0.05	1.34	0.05	0.09	0.12	◎
実施例18	化合物A-1	TH-107	0.04	1.28	0.04	0.08	0.11	◎
実施例19	化合物A-2	TH-107	0.05	1.20	0.05	0.08	0.12	◎
実施例20	化合物A-1	CVL	0.04	1.18	0.04	0.08	0.11	◎
実施例21	化合物A-2	CVL	0.05	1.21	0.06	0.08	0.12	◎
実施例22	化合物A-1	New Blue	0.06	1.35	0.06	0.09	0.14	◎
実施例23	化合物A-2	New Blue	0.04	1.32	0.05	0.09	0.13	◎
実施例24	化合物A-1	Indolyl Red	0.05	0.76	0.05	0.06	0.08	◎
実施例25	化合物A-2	Indolyl Red	0.06	0.68	0.06	0.06	0.08	◎

【表3】

表 3

例示No.	顔色剤	染料	記録前の 地色	記録テスト 記録部	地色耐熱性テスト			油性インク 適性テスト
					90℃	120℃	135℃	
比較例1	化合物B-1	ODB	0.06	1.44	0.21	1.51	1.52	×
比較例2	化合物B-2	ODB	0.06	1.30	0.08	0.21	0.48	×
比較例3	化合物B-3	ODB	0.04	1.50	0.13	1.55	1.55	×
比較例4	化合物B-4	ODB	0.04	1.52	0.04	0.13	0.90	×
比較例5	化合物B-5	ODB	0.03	1.28	0.03	0.06	0.41	◎
比較例6	化合物B-6	ODB	0.06	1.14	0.07	0.11	0.92	◎
比較例7	化合物B-7	ODB	0.05	1.55	0.13	0.55	1.08	◎
比較例8	化合物B-8	ODB	0.09	1.50	0.15	1.15	1.34	◎
比較例9	化合物B-9	ODB	0.04	1.22	0.09	0.89	1.28	◎

【0091】【実施例26】実施例1の感熱記録体をパウチフィルムに挟んで、簡易ラミネート装置（商品名：MSパウチH-140 /（株）明光商会製）を用いて、熱ラミネートを行った。記録部および地色部をマクベス濃度計で測定したところ、記録部が1.36、地色部が0.13であった。

【0092】【実施例27】実施例2の感熱記録体をパウチフィルムに挟んで、簡易ラミネート装置（商品名：MSパウチH-140 /（株）明光商会製）を用いて、熱ラミネートを行った。記録部および地色部をマクベス濃度計で測定したところ、記録部が1.35、地色部が0.12であった。

【0093】【実施例28】実施例10の感熱記録体をパウチフィルムに挟んで、簡易ラミネート装置（商品名：MSパウチH-140 /（株）明光商会製）を用いて、熱ラミネートを行った。記録部および地色部をマクベス濃度計で測定したところ、記録部が1.22、地色部が0.13であった。

【0094】【実施例29】実施例15の感熱記録体をパウチフィルムに挟んで、簡易ラミネート装置（商品名：MSパウチH-140 /（株）明光商会製）を用いて、熱ラミ

ネートを行った。記録部および地色部をマクベス濃度計で測定したところ、記録部が1.22、地色部が0.13であった。

【0095】【比較例10】比較例9の感熱記録体をパウチフィルムに挟んで、簡易ラミネート装置（商品名：MSパウチH-140 /（株）明光商会製）を用いて、熱ラミネートを行った。記録部および地色部をマクベス濃度計で測定したところ、記録部が1.32、地色部が1.29であった。

【0096】【実施例30】実施例1の感熱記録体において、コピー機（商品名：NP6060 / キヤノン（株）製）で、トナー記録を行ったところ、地色部には全く変化が見られず、印字することができた。

【0097】【実施例31】実施例2の感熱記録体において、コピー機（商品名：NP6060 / キヤノン（株）製）で、トナー記録を行ったところ、地色部には全く変化が見られず、印字することができた。

【0098】【実施例32】実施例3の感熱記録体において、コピー機（商品名：NP6060 / キヤノン（株）製）で、トナー記録を行ったところ、地色部には全く変化が見られず、印字することができた。

【0099】 [実施例33] 実施例4の感熱記録体において、コピー機（商品名：NP6060／キャノン（株）製）で、トナー記録を行ったところ、地色部には全く変化が見られず、印字することができた。

【比較例11】 比較例8の感熱記録体において、コピー機（商品名：NP6060／キャノン（株）製）で、トナー記録を行ったところ、地色部が発色し、印字することができなかった。

【0100】 〈光吸収剤を含有した感熱記録体の製造〉

【実施例34～38】 以下のように、染料前駆体としてOD Bを、顕色剤として化合物A-2を、そして、光吸収剤として以下の吸収色素と増感剤の熱溶解物を用いて光吸収剤分散液を作成し、顕色剤分散液、染料前駆体分散液と共に混合して塗液を調製し、この塗液を支持体上に塗布して、光吸収剤を含有した感熱記録体を製造した。 *

(D液：光吸収剤分散液)

光吸収剤	4.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	10.0部
水	6.0部

次いで、下記の割合で、化合物A-2の分散液（A 20※液）、およびカオリンクレーの分散液を混合して塗布液

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（染料前駆体分散液）	9.2部
D液（光吸収剤分散液）	20.0部
カオリンクレー（50%分散液）	12.0部

この塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布量6.0g/m²になるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理し、感熱記録体を作製した。

【0101】 [実施例39～42] 光吸収剤として、各吸収色素と増感剤の熱溶解物の代わりに、吸収色素を単独で用いて、感熱記録体を製造した。

インモニウム系色素（商品名：IRG-002／日本火薬 ★

(E液：光吸収性顕色剤分散液)

化合物A-1	6.0部
各吸収色素	1.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	10.2部

ついで、下記の割合で、光吸収性顕色剤分散液（E 液）、OD Bの分散液（B液）、およびカオリンクレー ☆ 40

E液（光吸収性顕色剤分散液）	36.0部
B液（染料前駆体分散液）	9.2部
カオリンクレー（50%分散液）	12.0部

この塗布液を50g/m²の基紙の片面に塗布量6.0g/m²になるように塗布乾燥し、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理し、感熱記録体を作成した。

【0102】 〈光吸収剤を含有した感熱記録体の評価〉
得られた感熱記録体に対し、記録性テストを行った。評価結果を表4に示した。

* シアニン系色素（商品名：NK-2015／（株）日本感光色素研究所製）

ナフトロシアニン系色素（商品名：NIR-14／山本化成（株）製）

インモニウム系色素（商品名：IRG-002／日本火薬（株）製）

アントラキノン系色素（商品名：IR-750／日本火薬（株）製）

ビスジチオベンジルニッケル錯体（BDBNi）

すなわち、まず、4-ビフェニル-p-トリルエーテル94部に、吸収色素6部を加え、100～150℃に加熱して、溶解混合後、粉碎し、光吸収剤とした。そして、下記の配合の光吸収剤分散液をサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンまで磨砕した。

★（株）製）

4-tert-ブチルベンゼンジチオールニッケル錯体（4-BBD Ni）

トルエンジチオールニッケル錯体（TDNi）

1,1,5,5-テトラキス（p-ジエチルアミノフェニル）-3-メトキシ-1,4-ペンタジエン（TDEPMP）

下記の光吸収性顕色剤分散液（E液）をサンドグラインダーで平均粒径1ミクロンまで磨砕した。

☆の分散液を混合して塗布液とした。

【0103】 [光記録性テスト]：特開平3-239598号公報記載のレーザープロッター装置を使用し、光記録体に対し、レーザー光照射を行い、その記録部をマクベス濃度計で測定した。光照射条件としては、記録用光源として、発振波長830nm、出力30mWの半導体レーザー（商品名：LT015MD／シャープ（株）製）を用い、光収レンズとして、開口数0.45、焦点距離4.5mmの非球面プラスチ

ックレンズ（商品名：AP4545／コニカ（株）製）を使用して、記録速度50mm/sec、記録間隔50ミクロンで行い、縦横1cmのベタ記録を得た。

* 【0104】
【表4】

*

表 4

例示No.	顔色剤	吸収色素	染料	記録前の地色	光記録性テスト
実施例34	化合物A-2	NK-2015	ODB	0.14	1.38
実施例35	化合物A-2	NIR-14	ODB	0.15	1.33
実施例36	化合物A-2	IRG-002	ODB	0.14	1.48
実施例37	化合物A-2	IR-750	ODB	0.16	1.37
実施例38	化合物A-2	BBDNi	ODB	0.20	1.29
実施例39	化合物A-1	IRG-002	ODB	0.16	1.42
実施例40	化合物A-1	4-BBDNi	ODB	0.09	1.33
実施例41	化合物A-1	TDNi	ODB	0.17	1.30
実施例42	化合物A-1	TDEPMP	ODB	0.18	1.32

【0105】
【発明の効果】以上、述べてきたように、本発明のモノウレア化合物は、120～135℃の範囲の環境温度条件下においても、地色が安定であるにもかかわらず、一方でサーマルヘッドなどにより、十分な記録濃度の記録を得ることができる画期的な顔色剤である。

20

不可能であった過酷な条件下（例えば、90℃～135℃の範囲の高温条件下）においても、使用が可能である。
(3)本発明の感熱記録体は、その記録面（感熱発色層を設けた面）に、油性インキを用いて、自由に筆記することが可能である。
(4)本発明の感熱記録体は、簡易ラミネート装置などにより、感熱記録体を簡単に熱ラミネートすることが可能である。
(5)本発明の感熱記録体は、複写記録などのトナー記録を行うことができる。

【0106】本発明の効果として、例えば次の諸点が挙げられる。

(1)本発明の感熱記録体は、従来の感熱記録体に比べて、耐熱性、耐溶剤性などの地色安定性に優れた感熱記録体である。

(2)本発明の感熱記録体は、従来の感熱記録体では使用

【0107】また、本発明の感熱記録体に、光吸収剤を含有させても、同様な効果が期待される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
G 0 3 G 7/00 A

(72)発明者 佐竹 寿巳
東京都北区王子5丁目21番1号 日本製紙
株式会社中央研究所内